

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-071992

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/18
C08J 7/04
C08J 7/16
C08K 5/00
C08L 67/00
C08L 77/00

(21)Application number : 2002-159066

(71)Applicant : CRYOVAC INC

(22)Date of filing : 07.03.1997

(72)Inventor : BANSLEBEN DONALD A
BECRAFT MICHAEL L
BLINKA THOMAS A
MIRANDA NATHANAEL R
SPEER DREW V

(30)Priority

Priority number : 1996 013013
1997 813752Priority date : 07.03.1996
07.03.1997

Priority country : US

US

(54) FUNCTIONAL BARRIER IN OXYGEN SCAVENGING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce or prevent the migration of by-products causing odors in an oxygen scavenging process by a polymer, and to provide a product containing an oxygen scavenger and the polymer by a method for producing the product in which the migration of the by-products of an oxygen scavenging reaction is controlled, and the product is exposed to actinic radiation.

SOLUTION: The product contains the oxygen scavenger, the polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), an amorphous polyamide, an ionomer, and a polymeric blend including a polyterpene. The product can be in the form of e.g. a film, a polymeric functional barrier coating on an oxygen scavenging lacquer, or a gasket. A package can be made from the product for containing an oxygen-sensitive article such as food.

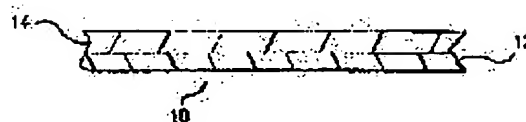


FIG.1

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-71992
(P2003-71992A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	G 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C F G	C 0 8 J 7/04	C F G P 4 F 0 7 3
	C F D	7/16	C F D 4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	

審査請求 有 請求項の数3 O L 外国語出願 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-159066(P2002-159066)
(62) 分割の表示 特願平9-531944の分割
(22) 出願日 平成9年3月7日(1997.3.7)

(31) 優先権主張番号 60/013, 013
(32) 優先日 平成8年3月7日(1996.3.7)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 813, 752
(32) 優先日 平成9年3月7日(1997.3.7)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 500584804
クライオバツク・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・
29334-0464、ダンカン、ピー・オー・ボ
ツクス・464
(72) 発明者 ドナルド・エー・バンスレーベン
アメリカ合衆国、メリーランド・21044、
コロンビア、ハーブーン・ヒル・10616
(74) 代理人 100062007
弁理士 川口 義雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素捕捉フィルムにおける機能性バリア

(57) 【要約】

【解決手段】 製品が、酸素スカベンジャーと、プロピレンモノマー由来のポリマー、アクリル酸メチルモノマー由来のポリマー、アクリル酸ブチル由来のポリマー、メタクリル酸モノマー由来のポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール (P E T G)、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルベンを含有するポリマー混合物からなる群から選択されるポリマーを含有する。該製品は、例えば、フィルム、酸素捕捉ラッカー上のポリマー性機能性バリア被覆、又はガasketの形態でありうる。食品などの酸素感受性品を含有するための包装は該製品から製造できる。

【効果】 上記ポリマーは、酸素捕捉過程の臭いの原因となる副生成物の移行を減少させるか、又は阻止する。酸素捕捉反応の副生成物の移行を減少させた製品の製造方法は、酸素スカベンジャーと上記ポリマーを含有する製品を提供し、該製品を化学線放射に曝すことを含む。

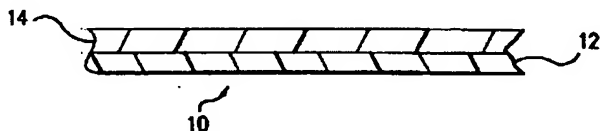


FIG.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素スカベンジャーを含むラッカー上に被覆された形態で、ポリエチレンテレフタレートグリコール (PETG) 及び無定形ナイロンからなる群から選択されるポリマーの機能性バリアを有する物品。

【請求項 2】 酸素スカベンジャーと、ポリエチレンテレフタレートグリコール (PETG) 及び無定形ナイロンからなる群から選択されるポリマーを含むガスケット形態の物品。

【請求項 3】 酸素スカベンジャーが、

- i) 酸化性化合物と遷移金属触媒、
- ii) エチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒、
- iii) アスコルビン酸塩、
- iv) イソアスコルビン酸塩、
- v) 亜硫酸塩、
- vi) 遷移金属の単純な金属もしくは塩又は化合物、錯体もしくはキレートを含む遷移金属触媒とアスコルビン酸塩、
- vii) ポリカルボン酸、サリチル酸又はポリアミンの遷移金属錯体又はキレート、
- viii) UVスペクトルに吸収を有する還元型のキノン類、光還元性染料又はカルボニル化合物、及び
- ix) タンニン

からなる群から選択される物質を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の分野 本発明は一般的に、酸素捕捉反応の副生成物を捕捉するための物品及び方法に関する。

【0002】 発明の背景

酸素に感受性の品を酸素に曝すことを抑制することにより、その物品の質と貯蔵期間が維持され高められることはよく知られている。食品包装産業では、酸素に曝されることを抑制する幾つかの手段が既に開発されている。

【0003】 これらの手段には、包装の内部環境を改変するための改変空気包装 (MAP) ; ガス流入 ; 真空包装 ; 酸素バリア包装材料を使用する真空包装 ; などがある。酸素バリアフィルム及び積層品は、外部環境から包装内部への酸素浸透を減少させるか、又は遅延させる。

【0004】 現在使用されているもう一つの方法は“活性包装”によるものである。包装の空洞又は内部に酸素スカベンジャーを含めることは、活性包装の一形態である。典型的には、このようなスカベンジャーは、化学反応によって酸素を捕捉する組成物を含有する包み (サチエット) の形態である。包みの一つの型は、酸化される鉄組成物を含有する。包みのもう一つの型は、粒子状吸着剤上の不飽和脂肪酸塩を含有する。包みの更に別の型は、WO 88/06641 に開示のように、金属/ポリアミド錯体を含有する。

【0005】 包みの一つの欠点は、各包装に包みを加えるというもう一つの包装操作が必要なことである。袋か

ら起るもう一つの欠点は、捕捉が適当な速度で起るために、包装内におけるある空気条件 (例えば、高湿度、低 CO₂ レベル) が必要なことである。

【0006】 酸素へ曝すことを抑制するもう一つの手段には、包装構造それ自体に酸素スカベンジャーを導入することである。このことにより、包装内中で、より均一な捕捉効果が達成される。包装内で空気循環が抑制されている場合、このことは特に重要でありうる。更に、このような導入によって、酸素が包装の壁 (本明細書では、“活性酸素バリア” という) を通過するとき、酸素を遮断し、捕捉し、それによって包装内中でできるだけ低い酸素レベルを維持する手段が提供できる。

【0007】 酸素捕捉壁を製造する一つの試みには、無機粉末及び/又は塩の導入がある。しかし、これらの粉末及び/又は塩の導入によって、壁の透明性と引裂き力などの物理的性質の低下が生じる。更に、これらの化合物によって、加工の困難性、特にフィルム構造内の薄フィルム又は薄層の製造における加工の困難性が生じうる。更にまた、これらの化合物を含む壁の捕捉速度は、ある種の市販の酸素捕捉適用、例えば包みを使用する適用などには不適切である。

【0008】 その他の努力は、包装壁内に金属触媒-ポリアミド酸素捕捉系を導入することに向けられてきた。しかし、この系は、商業的に利用可能な速度で酸素捕捉を示さない。

【0009】 本発明のフィルムにおける商業的使用に適した酸素スカベンジャーは米国特許第 5,350,622 号に開示され、酸素捕捉を開始させる方法は一般的に米国特許第 5,211,875 号に開示されている。両方の特許は引用によりそれらの全部が本明細書に含まれるものとする。米国特許第 5,350,622 号によれば、酸素スカベンジャーは、エチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒から製造される。好適なエチレン性不飽和炭化水素は置換されていても置換されていなくともよい。本明細書の定義では、非置換エチレン性不飽和炭化水素は、少なくとも 1 個の脂肪族炭素-炭素二重結合を有し、100重量%の炭素と水素を含む化合物である。置換エチレン性不飽和炭化水素とは、少なくとも 1 個の脂肪族炭素-炭素二重結合を有し、約 50~99重量%の炭素と水素を含むエチレン性不飽和炭化水素と本明細書では定義する。好適な置換又は非置換のエチレン性不飽和炭化水素は、分子当たり 2 個以上のエチレン性不飽和基を有するものである。より好ましくは、それは、3 個以上のエチレン性不飽和基を有し、1,000 以上の重量平均分子量である重合化合物である。

【0010】 非置換エチレン性不飽和炭化水素の好適な例には、ポリイソブレンなどのジエンポリマー (例えばトランス-ポリイソブレン) 及びそれらのコポリマー、シス及びトランス 1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン (50% 以上の 1,2-ミクロ構造を有する

ポリブタジエンと定義する)、並びにスチレン-ブタジエンコポリマーなどのそれらのコポリマーがあるがそれらに限定されない。このような炭化水素にはまた、ポリペンテナマー、ポリオクテナマー並びに環状オレフィンメタセシスにより製造されたその他のポリマーなどのポリマー化合物、;スクアレンなどのジエンオリゴマー;及びジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、4-ビニルシクロヘキセン、1,7-オクタジエン又は2個以上の炭素-炭素二重結合(共役又は非共役)を含む他のモノマー由来の不飽和ポリマー又はコポリマーがある。

【0011】好適な置換エチレン性不飽和炭化水素には、エステル、カルボン酸、アルデヒド、エーテル、ケトン、アルコール、ペルオキシド及び/又はヒドロペルオキシドなどの酸素含有部分を有するものがあるがそれらに限定されない。このような炭化水素の特定の例には、炭素-炭素二重結合を含むモノマーと、オレイン酸、レシノレイン酸、脱水レシノレイン酸、リノレイン酸などの不飽和脂肪酸及びその誘導体、例えばエステル、との縮合ポリマーがあるがそれらに限定されない。このような炭化水素には、(メタ)アリル(メタ)アクリレート由来のポリマー又はコポリマーもある。適切な酸素捕捉ポリマーはトランス-エステル化によって製造できる。このようなポリマーはWO 95/02616

[引用によりその全部が本明細書に含まれるものとする]に開示されている。使用する組成物は、上記の置換又は非置換エチレン性不飽和炭化水素の2種以上の混合物も含む。重量平均分子量は1,000以上が好適であるが、より低分子量のエチレン性不飽和炭化水素も、それがフィルム形成ポリマー又はポリマーの混合物と混合されるならば、使用できる。

【0012】室温で固体の透明層を形成するのに適切なエチレン性不飽和炭化水素は、上記の包装用品において酸素の捕捉のために好ましいことも明白であろう。透明性が必要な大部分の適用において、可視光の少なくとも50%の透過が可能な層が好ましい。

【0013】本発明の透明な酸素捕捉層を製造する場合、1,2-ポリブタジエンが室温での使用のために特に好ましい。例えば、1,2-ポリブタジエンは、ポリエチレンと同様の透明性、物理的性質及び加工特性を示すことができる。更に、このポリマーは、酸素取込能の大部分又は全部が無くなった後でさえ、及び希釈樹脂がほとんど又は全く存在しないときでさえ、透明性と物理的な完全な形を保つことが知見されている。更にまた、1,2-ポリブタジエンは比較的高い酸素取込能を示し、捕捉し始めると、比較的高い捕捉速度も示す。

【0014】低温での酸素の捕捉が所望の場合、1,4-ポリブタジエン、スチレンとブタジエンのコポリマー、スチレンとイソプレンのコポリマーが特に好まし

い。このような組成物は米国特許第5,310,497号[Speerら,1994年5月10日発行;引用によりその全部が本明細書に含まれるものとする]に開示されている。多くの場合に、上記ポリマーをエチレンのポリマー又はコポリマーと混合することが望ましい。

【0015】本発明に関し使用できるその他の酸素スカベンジャーは、米国特許第5,075,362号(Hofeldtら)、第5,106,886号(Hofeldtら)、第5,204,389号(Hofeldtら)、及び第5,227,411号(Hofeldtら)[これらの特許全ては引用によりその内容の全部が本明細書に含まれるものとする]に開示されている。これらの酸素スカベンジャーには、アスコルビン酸塩もしくはイソアスコルビン酸塩又は互いの、もしくは亜硫酸塩、しばしば亜硫酸ナトリウムとの混合物であり得る。

【0016】本発明に関し使用できる更にその他の酸素スカベンジャーは、PCT特許出願WO 91/17044(Zapata Industries)とWO 94/09084(Aquanautics Corporation)とWO 88/06641[全て引用によりその内容の全部が本明細書に含まれるものとする]に開示されている。これらの酸素スカベンジャーには、遷移金属触媒含有アスコルビン酸塩がある。ここで、触媒は、遷移金属の単純な金属そのもの、もしくはその塩、又は化合物、錯体もしくはキレート;あるいはポリカルボン酸、サリチル酸又はポリアミンの遷移金属錯体又はキレート(場合によってはアスコルビン酸塩などの還元剤を含む)であり、遷移金属錯体又はキレートは主に酸素捕捉組成物として作用する。

【0017】本発明に関し使用できる更に他の酸素スカベンジャーは、PCT特許公開WO 94/12590(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation)[引用により全部が本明細書に含まれるものとする]に開示されている。これらの酸素スカベンジャーには、予め決められた条件下で還元される少なくとも1種の還元性有機化合物であって、その化合物の還元型は酸素分子によって酸化可能であり、その有機化合物の還元及び/又は次なる酸化は、遷移金属触媒の存在とは無関係に起こることを特徴とする該化合物がある。好ましくは、その還元性有機化合物は、UVスペクトルに吸収を有する、キノン、光還元性色素、又はカルボニル化合物である。

【0018】亜硫酸塩、亜硫酸アルカリ金属塩、及びタンニンも酸素捕捉化合物と考えられる。

【0019】上記のように、エチレン性不飽和炭化水素を遷移金属触媒と組合せる。理論に拘泥されるものではないが、本発明者らは、適切な金属触媒は少なくとも2種の酸化状態に容易に転換せられるものであることを観察した。Sheldon, R.A., Kochi, J.K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" Academic Press, New York 1981を参照されたい。

【0020】好ましくは、触媒は遷移金属塩の形態である。ここで、その金属は、周期率表の第1、第2又は第3遷移系から選択される。適切な金属には、マンガニイ又はIII、鉄II又はIII、コバルトII又はIII、ニッケルII又はIII、銅I又はII、ロジウムII、III又はIV、及びルテニウムII又はIIIがあるが、それらに限定されない。導入されるとき金属の酸化状態は必ずしも活性型のそれである必要はない。好ましくは、金属は鉄、ニッケル又は銅であり、より好ましくはマンガンであり、最も好ましくはコバルトである。金属の適切な対イオンは、塩素イオン、酢酸イオン、ステアリン酸イオン、パルミチン酸イオン、カプリル酸イオン、リノール酸イオン、タレート (tallate) イオン、2-エチルヘキサン酸イオン、ネオデカン酸イオン、オレイン酸イオン、又はナフテン酸イオンがあるが、それらに限定されない。特に好適な塩には、2-エチルヘキサン酸コバルト (II)、ステアリン酸コバルトとネオデカン酸コバルト (II) がある。金属塩はイオノマーでもありうる。その場合、ポリマー性対イオンを用いる。このようなイオノマーは当業界で周知である。

【0021】エチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒は更に1種以上のポリマー希釈剤、例えばプラスチック包装用品でのフィルム層を形成するために典型的に使用される熱可塑性ポリマーなどと組合せることができる。ある包装用品の製造において、周知の熱硬化性物質もポリマー希釈剤として使用できる。

【0022】希釈剤として使用できるポリマーには、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレン、低密度もしくは超低密度ポリエチレン、ウルトラ低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、並びにエチレン-酢酸ビニル、エチレン-アルキル (メタ) アクリレート、エチレン- (メタ) アクリル酸及びエチレン- (メタ) アクリル酸イオノマーなどのエチレンコポリマーがあるが、それらに限定されない。異なる希釈剤の混合物も使用できる。しかし、上記のように、ポリマー希釈剤の選択は主に、製造される製品と最終用途による。このような選択因子は当業界で周知である。

【0023】製造される特定の製品のために望まれる性質を与えるために、更なる添加剤も組成物に含めることができる。このような添加剤には、充填剤、色素、染料、抗酸化剤、安定化剤、加工助剤、可塑剤、難燃剤、消泡剤などがあるが、それらに限定されない。

【0024】好ましくは、上記成分の混合は、50~300℃の範囲の温度で融解混合によって行う。しかし、溶媒の使用、続いて蒸発のような代替法も使用できる。混合は、最終製品の製造直前に行いうるし、あるいは最終の包装用品の製造における後の使用のための原料又はマスターバッチの製造に先立って行いうる。

【0025】これらの技術は包装への適用において大

な可能性を提供するが、ときには酸素捕捉構造体は、包装された物質の味や臭い (即ち官能的性質) に影響を与えうる、又は食品規制問題を起こしうる反応副生成物を生成しうることが判明した。これらの副生成物には、有機酸、アルデヒド、及びケトン等がある。

【0026】この問題は、ポリマー性機能性バリアの使用によって最小にできる。ポリマー性機能性バリアは、酸素捕捉反応からの副生成物に対する選択的バリアとして作用するポリマー物質であるが、それ自体酸素に対する顕著なバリアではない。機能性バリアは、以下のものの1種以上からなる群から選択される: プロピレンモノマー含有ポリマー、アクリル酸メチルモノマー含有ポリマー、メタクリル酸モノマー含有ポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール (PETG)、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルペンを含有するポリマー混合物。このような機能性バリアであるポリテルペン混合物は、BalloniらのWO 94/06626 [引用によりその全部が本明細書に含まれるものとする] に開示されている。例として、ポリプロピレン、プロピレン/エチレンコポリマー、エチレン/メタクリル酸コポリマー、及びエチレン/アクリル酸メチルコポリマーを挙げることができるが、それらには限定されない。機能性バリアポリマーは更に、ある種の適用では必要な酸素透過性を改変するために、他のポリマーと混合できる。機能性バリアは、酸素捕捉層を含む多層フィルムの1層以上の層又は容器に導入できる。しかし、当業者ならば、本発明は、有機酸、アルデヒド、ケトンなどの副生成物を産生する任意の酸素捕捉系に適用できることを容易に理解しよう。

【0027】酸素捕捉適用のためのポリマー性機能性バリアは、ChingらのWO 96/08371 [その全部が本明細書に含まれるものとする] に開示されている。この場合の物質は、好ましくは更に延伸されるポリエチレンテレフタレート (PET) 及びナイロン6などの高ガラス転移温度 (T_g) のガラス状ポリマーである。反対に、本出願の発明者らは驚くべきことに、ある種の低 T_g ポリマーとそれらの混合物が有用な機能性バリア物質であることを見出した。

【0028】酸素捕捉のある種の適用において、包装のヘッドスペースから酸素を急速に捕捉することが望ましい。このことを行うために、機能性バリア層は酸素に対し比較的高い透過性を有するが、機能性バリアという性質を維持しなければならない (即ち、小有機分子の移行を防止すること)。これらの場合に、機能性バリアの酸素透過性は約 $3,000 \text{ cc O}_2 / \text{m}^2 / \text{日} / \text{気圧}$

(1mil厚さ及び25℃で試験) 超であることが好ましいが、好ましくは5,000超であり、より好ましくは8,000超であり、最適には10,000 $\text{cc O}_2 / \text{m}^2 / \text{日} / \text{気圧}$ (ASTM D3985で、1mil厚さ及び25℃で試験) 超である。包装の酸素スカベ

ンジャーとヘッドスペースの間に挟まれた層の透過性が高いほど、酸素がヘッドスペースから速く捕捉できる。所定の適用に必要な正確な酸素透過性は、当業者による実験で容易に決定できる。機能性バリアポリマーと、かなり高い酸素透過性を有するポリマーを混合することによって、より高い酸素透過性は容易に達成できる。機能性バリアポリマーとの混合に有用なポリマーには、アクリル酸アルキルのポリマー及びコポリマー、特にエチレン/アクリル酸ブチルコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマーなどがあるが、それらに限定されない。

【0029】定義

本明細書の“フィルム”は、物を包装するために使用できるフィルム、積層物、シート、ウェブ、被覆などを意味する。

【0030】本明細書の“酸素スカベンジャー”（OS）などは、ある環境からの酸素を消費し、枯渇させ、又は酸素と反応する組成物、物品などを意味する。

【0031】本明細書の“化学線放射”は、米国特許第5,211,875号（Speerら）〔引用によりその全部が本明細書に含まれるものとする〕に開示された、紫外線放射又は電子線放射などの任意の型の放射を意味する。

【0032】本明細書の“機能性バリア”は、酸素ではなく酸素捕捉反応からの副生成物に対する選択的バリアとして作用するポリマー物質を意味する。

【0033】本明細書の“LLDPE”は、直鎖低密度ポリエチレンを意味し、これはエチレン/ α -オレフィンコポリマーである。

【0034】本明細書の“EVOH”は、エチレン/ビニルアルコールコポリマーを意味する。

【0035】本明細書の“EVA”は、エチレン/酢酸ビニルコポリマーを意味する。

【0036】本明細書の“ポリマー”などは、ホモポリマーと、ビスポリマー、ターポリマーなどを含むコポリマーも意味する。

【0037】本明細書の“エチレン/ α -オレフィンコポリマー”などは、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）、直鎖中密度ポリエチレン（LMDPE）及び超低密度ポリエチレンとウルトラ低密度ポリエチレン（VLDPPEとULDPE）などの不均質物質；並びにExxon 40 によって供給されるEXACTTM及び三井石油化学（株）によって供給されるTAFMERTM物質などのメタロセンによって触媒されるポリマーのような均質ポリマーを意味する。これらの物質は一般的に、エチレンと、ブテン-1（即ち1-ブテン）、ヘキセン-1、オクテン-1などのC₄～C₈。 α -オレフィンから選択される1種以上のコモノマーとのコポリマーであって、コポリマー分子は、比較的数量少ない側鎖分岐又は架橋構造しか有しない長鎖を有することを特徴とするコポリマーである。この分子構造は、それぞれ対応するものより

より多く分岐している通常の低又は中密度ポリエチレンと対照的であるはずである。ダウケミカルから市販されている、AFFINITYTM樹脂として知られる長鎖分岐均一エチレン/ α -オレフィンコポリマーなどの他のエチレン/ α -オレフィンコポリマーも、本発明に有用なエチレン/ α -オレフィンコポリマーの別の型として含める。VersipolTM（DuPont）と言われる単一部位触媒ポリエチレンは本発明で有用であることも更に考えられる。

【0038】本明細書で使用する“ポリアミド”という用語は、分子鎖にアミド結合を有するポリマー、好ましくはナイロンなどの合成ポリアミドを指す。更に、このような用語は、重合してポリアミドを生成するカプロラクタムのようなモノマー由来の繰返し単位を含有するポリマーと、本明細書で一般的に“コポリアミド”とも言う、ナイロンターポリマーを含む2種以上のアミドモノマーからなるコポリマーの両方を包含する。

【0039】本発明の概要

本発明の一つの面では、物品は、酸素スカベンジャーと、プロピレンモノマー由来のポリマー、アクリル酸メチルモノマー由来のポリマー、アクリル酸ブチル由来のポリマー、メタクリル酸モノマー由来のポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルペンを含有するポリマー混合物からなる群から選択されるポリマーを含む。

【0040】本発明の第2の面では、包装は、酸素感受性物品、並びに、酸素感受性物品が入れられ、酸素スカベンジャー含有層とプロピレンモノマー由来のポリマー、アクリル酸メチルモノマー由来のポリマー、アクリル酸ブチル由来のポリマー、メタクリル酸モノマー由来のポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルペンを含有するポリマー混合物からなる群から選択されるポリマーを含有する層を含有する成分を含む容器を含む。

【0041】本発明の第3の面では、酸素を捕捉する反応の副生成物の移行が減少した物品の製造方法は、酸素スカベンジャー含有層とプロピレンモノマー由来のポリマー、アクリル酸メチルモノマー由来のポリマー、アクリル酸ブチル由来のポリマー、メタクリル酸モノマー由来のポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルペンを含有するポリマー混合物からなる群から選択されるポリマーを含有する層を含有する物品を提供し、該物品を化学線放射に曝すことを含む。

【0042】図面の簡単な説明

図1～5は、本発明のフィルムの種々の実施態様の模式的断面図であるが、その図面に基づき、本発明を更に理解できよう。図6～11は、本発明と比較例の種々のフ

ィルムの場合の時間に対するアセトアルデヒド濃度をグラフで示す。

【0043】好適実施態様の説明

本発明を用いて、種々の物品、化合物、物質の組成物、被覆などを製造できる。3種の好適な型は、密封用コンパウンド（混合物）もしくはガスケット；酸素捕捉ラッカー上のポリマー性機能性バリア被覆；及び柔軟性フィルム；であり、全ては食品と非食品物の包装に有用である。

【0044】硬い容器の市場のためのガスケットの製造における密封用混合物の使用は公知である。典型的には、大きな、大直径のガスケットは、液体プラスチックを用いて製造される。このプラスチックは、可塑剤中のポリマー粒子の、非常に粘度が高い液体懸濁液である。金属もしくはプラスチックのキャップ、蓋などの製造において、この液体プラスチックを、ジャーなどの容器の環に適用し、適用されたプラスチックを有する容器はオープンで“融解され”、プラスチックを固化させてガスケットにする。結果として、容器の環の廻りに形成されたガスケットを得る。

【0045】典型的には、より小さいガスケットは、ビール瓶の冠における使用のために製造される。溶解したポリマーを、冠の全内面に冷成形によって適用する。PVCと他のポリマーの両方をこの適用で使用する。

【0046】典型的には、プラスチックキャップのディスクは、ガスケット材料のリボンを用い、ディスクを製造し、そのディスクをプラスチックキャップに挿入して製造される。

【0047】これらの適用の全てにおいて、有利なことには、酸素スカベンジャーとポリマー性機能性バリアの使用により、容器の内部環境から酸素が除去され、一方酸素捕捉反応の所望しない副生成物が抑制される。

【0048】即ち、ガスケットは、酸素スカベンジャー及びポリマー性機能性バリアを含む。ガスケットは、硬い、もしくは半ば硬い容器に、金属もしくはプラスチックの蓋もしくはキャップを接着させ、容器を蓋もしくはキャップで密閉させる。

【0049】缶又は硬い、もしくは半ば硬い容器のためのラッカーは、酸素捕捉物質、例えば本明細書記載の型のものを含むことができ、ポリマー性機能性バリアで被覆することができる。

【0050】本発明のフィルムは、共押出し、積層化、押出し被覆、溶液被覆、又はコロナ結合、場合によっては照射及び／又は延伸などの通常的手段によって製造できる。本発明のフィルムは、所望ならば、機械方向又は横断方向のどちらか又は両方で延伸比1:2～1:9で、延伸又は横延伸によって熱収縮性にすることができる。収縮適用の場合、本発明のフィルムは、どちらか一方の方向又は両方の方向で、90℃で、少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%、最適には少なく

とも30%の自由収縮を有するように製造できる。ポリマー性機能性バリアは、多層フィルムの2層以上で使用できる。異なるポリマー性機能性バリアを同一フィルムで使用できる。ポリマー性機能性バリアが、酸素スカベンジャーより、食品又は酸素感受性物品でありうる包装の内容物に近く配置されるように、ポリマー性機能性バリアがフィルム中で、及び包装材料として使用されるのが好ましいが、酸素スカベンジャーが、ポリマー性機能性バリアより、包装の内容物に近く配置されるように、ポリマー性機能性バリアが酸素スカベンジャーの“外に”配置される適用もありうる。ポリマー性機能性バリアは、酸素スカベンジャーの両側にも配置されうる。

【0051】あるいは、本明細書の他のところで記載した配置に加えて、又はその代わりに、機能性バリアは、酸素捕捉物質と同一層（単数又は複数）に配置できる。例を挙げると、例及び図の14、34、44、54のいずれも、機能性バリアを層重量の任意の適切なパーセント含むことができる。任意の適切なポリマー物質を、機能性バリア含有フィルムで使用でき、本明細書記載のものに限定されない。

【0052】本明細書開示のポリマー性機能性バリアは、フィルムもしくは被覆と共に、もしくはそれらの中で使用でき、あるいは層もしくは別の物体上の被覆のような、又は瓶のキャップもしくは瓶のライナーのような、接着もしくは非接着挿入物、シーラント、ガスケット、繊維状マットもしくは他の挿入物のような、又は硬い、半ば硬い、もしくは柔らかい容器の非必須成分のような、捕捉用途もしくは他の用途のための種々の他の支持体に吸収されることができ、又は支持体上に吸着されることができる。

【0053】図1では、層12と14を有する多層フィルム10を示す。

【0054】図2は、層12、14、16を有する多層フィルムを示す。好ましくは、層12、14、16はポリマーである。

【0055】層12は、プロピレンモノマー由来のポリマー、アクリル酸メチルモノマー由来のポリマー、アクリル酸ブチル由来のポリマー、メタクリル酸モノマー由来のポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）、無定形ナイロン、イオノマー、及びポリテルペンを含むポリマー混合物からなる群から選択されるポリマーを含む。これらの物質は、フィルム内で起る酸素捕捉反応の副生成物の移行又は抽出に対する機能性バリアとして作用できる。

【0056】層14は、酸素スカベンジャー、好ましくはポリマー性酸素スカベンジャー、より好ましくは上記材料の一つである。

【0057】層16は、エチレン ビニルアルコール コポリマー（EVOH）、サラン（塩化ビニリデンコポリマー）、ポリエステル、ポリアミド、金属、シリカ被

酸などの酸素バリア物質を含む。

【0058】図3は、3層フィルムが第2のフィルムに接着した積層フィルムを示す。層32、34、36は機能的、組成的に、それぞれ図2の12、14、16に対応し、層38は、ポリオレフィンなどのポリマー物質、より好ましくは、エチレン/ α -オレフィン及びエチレン/不飽和エステルコポリマー、より好ましくはエチレン/酢酸ビニルコポリマーなどのエチレン性ポリマーを含みうるような任意のポリマー物質中間層である。層31は、ポリウレタン接着剤のような通常の接着剤を表す。表6の比較2は、図3の積層フィルムの例である。

【0059】図4は、4層フィルムが第2のフィルムに接着した積層フィルムを示す。層42、44、46、48は機能的、組成的に、それぞれ図3の32、34、36、38に対応する。層49は、ポリオレフィンなどの任意のポリマー物質、より好ましくは、エチレン/ α -オレフィン及びエチレン 酢酸ビニルコポリマーなどのエチレン/不飽和エステルコポリマーなどのエチレン性ポリマーを含みうる最内層熱シール可能層である。層46はフィルム構造に酸素バリアを与え、通常の接着剤41により層48に接着する。この接着剤は図3の層31に対応し、太線として簡単に表されている。表6の実施例2と3は、図4の積層フィルムの例である。

【0060】図5は、9層フィルムを示す。表2の実施例1と比較1は、図5のフィルムの例である。

【0061】層57は、包装適用で使用するときに、フィルムの最外層として有用な耐酷使性層である。

【0062】層54と56は機能的に、図2と3のそれぞれ14と16に、図4のそれぞれ層44と46に対応する。

【0063】層52、53、58、59は接着剤を含む。好ましくは接着剤はポリマー、より好ましくは酸もしくは酸無水物でグラフトされたポリオレフィンである。更にこれらの層は層12について記載した型のポリマー性機能性バリアーを含みうる。

【0064】層55は熱耐性物質を含む。これは、適切な任意のポリマー物質、好ましくはナイロン6などのアミドポリマー、又はポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルでありうる。層55は層12について記載*

* した型のポリマー性機能性バリアーを含みうる。

【0065】層51は熱シール性物質を含む。これは、適切な任意のポリマー物質、好ましくはエチレン性ポリマーなどのオレフィン性ポリマー、より好ましくはエチレン α -オレフィン コポリマーでありうる。

【0066】図6～11は各々、水平“X”軸は時間(分)を表し、垂直“Y”軸は実施例のアセトアルデヒドの移行(ガスクロマトグラフのピーク区画の曲線下の面積を表す単位)を表すグラフを示す。

【0067】図6では、ダイヤモンド型記号でプロットされた曲線は、実施例1のフィルムを通る、時間に対するアセトアルデヒドの移行を表す。正方形型記号によってプロットされた曲線は、実施例2のフィルムを通る、時間に対するアセトアルデヒドの移行を表す。三角形型記号によってプロットされた曲線は、実施例3のフィルムを通る、時間に対するアセトアルデヒドの移行を表す。

【0068】上記と同様に、図7では、ダイヤモンド型記号は実施例4を表し、正方形型記号は実施例5を表し、三角形型記号は実施例6を表す。

【0069】図8では、中空正方形型記号は実施例7を表し、点線上の非中空(黒)正方形型記号は比較例1を表し、中空三角形型記号は実施例8を表し、点線上の非中空(黒)三角形型記号は比較例2を表す。

【0070】図9では、正方形型記号は実施例9を表し、三角形型記号は実施例10を表し、点線は比較例3を表す。

【0071】図10では、正方形型記号は実施例11を表し、三角形型記号は実施例12を表し、点線は比較例4を表す。

【0072】図11では、ダイヤモンド型記号は実施例13を表し、正方形型記号は実施例14を表し、三角形型記号は実施例15を表し、アスタリスク型記号は実施例16を表し、点線は比較例5を表す。

【0073】本発明は、以下の実施例に言及することによって更に理解できよう。表1によって、実施例で使用する物質を同定する。

【0074】

【表1】

表 1

物質	商品名	販売元	説明
PE ₁	Dowlex™ 2244A	Dow	LLDPE, エチレン/1-オクテン共重合体, 密度 0.917g/cc
PE ₂	Dowlex 3010	Dow	LLDPE, エチレン/1-オクテン共重合体, 密度 0.921g/cc
PE ₃	PE1017	Chevron	低密度ポリエチレン
AB ₁	10,075ACP Syloid™ concentrate	Tecknor Color	89.8%低密度ポリエチレン(Exxon LD203.48)+10%合成無定形シリカ(Syloid™74X6500(Davison Chemical))+0.2%ステアリン酸カルシウム
EV ₁	LD318.92	Exxon	エチレン 酢酸ビニル共重合体(9%酢酸ビニルモノマー)
EV ₂	PE1375	Exxon	エチレン 酢酸ビニル共重合体(3%酢酸ビニルモノマー)
EV ₃	AC-400A	Allied	エチレン 酢酸ビニル共重合体
AD ₁	Tymor™ 1203	Morton International	無水物—クラフト LLDPE
AD ₂	Adcote530 及び Coreactant9L23	Morton International	シリカ, イソシアネート, クロコール, 酢酸アルキルの混合物
OB ₁	LC-H101BD	Evalca	エチレン-ビニルアルコール共重合体(38%エチレンモノマー)
OS ₁	Vector8508-D	Dexco	スチレン-ブタジエン共重合体
OS ₂	RB-830	JSR	1,2-ポリブタジエン
OS ₃	VISTALON™ 3708	Exxon	エチレン プロピレン シンター共重合体
PP ₁	Profax6801	Himont	ポリプロピレン
PP ₂	Escorene PD3345.E5	Exxon	ポリプロピレン
PEC ₁	Escorene PD9302.E1	Exxon	70%ポリエチレン共重合体(3%エチレンモノマー)
PT ₁	Piccolyte C135	Hercules	ポリテトラフエチレン
EM ₁	SP2260	Chevron	エチレンアクリル酸メチル共重合体(24%アクリル酸メチルモノマー)
EM ₂	Bynel E403	DuPont	エチレン-アクリル酸メチル-メタクリル酸ターミネーターに基づく接着樹脂

EB ₁	EA-719.009	Quantum	エチレン-アクリル酸ブチル(18%アクリル酸ブチルモノマー)
EB ₂	Lotryl 30BA02	Atochem	エチレン-アクリル酸ブチル(30%アクリル酸ブチルモノマー)
EMAA ₁	Nucrel1202	DuPont	エチレン-メタクリル酸コポリマー(12%メタクリル酸)
EAA ₁	Primacor1410	Dow	エチレン-アクリル酸コポリマー(9.5%アクリル酸)
ION ₁	DS-3088	Chevron	エチレン-アクリル酸メチルコポリマーに基づくイオノマー
ION ₂	DS-3076	Chevron	エチレン-アクリル酸メチルコポリマーに基づくイオノマー
ION ₃	SURLYN™ 1650	DuPont	イオノマー
ION ₄	SURLYN™ 1707	DuPont	イオノマー
PA ₁	Ultramid™ KR4407-F	BASF	ナイロン 6(ポリカプロラクタム)
PA ₂	Capron™ 7007	Allied Signal	70%ナイロン 6 と、ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸、イソフタル酸部分を有する30%無定形ナイロンの混合物
PA ₃	6763	Eastman	ポリエチレン テレフタレート グリコール
PI ₁	ベンゾフェノン	Sartomer	光開始剤
PI ₂	ベンゾイルビフェニル		光開始剤
CAT ₁	オレイン酸コハルト	Shepherd	遷移金属触媒
CAT ₂	TENCEM™ 170	OMG	ネオデカン酸コハルト, 遷移金属触媒
F ₁	50m-44 Mylar™	DuPont	サランで被覆したポリエチレン テレフタレート フィルム

【0075】フィルム構造の幾つかの場合、ある物質同士を混合したが、これらの混合物は以下のように同定される：

OSB₁ = 60%OS₁ + 38.93%EV₁ + 1.06%CAT₁ + 0.01%Irganox 1076 (抗酸化剤)

OSB₂ = 60%OS₁ + 39.2%EV₁ + 0.5%EV₂ + 0.3%CAT₂

OSB₃ = 76.5%OS₂ + 13.5%OS₃ + 9.2%EV₁ + 0.5%PI₁ + 0.3%CAT₂

OSB₄ = 40%OS₁ + 54.83%EV₁ + 1.06%CAT₁ + 0.10%PI₂ + 0.01%Irganox 1076 (抗酸化剤)

PEB₁ = 85%PE₁ + 15%PT₁

PEB₂ = 90%PE₂ + 10%AB₁

EVB₁ = 85%EV₁ + 15%PT₁

IONB₁ = 90%ION₃ + 10%AB₁

PPB₁ = 60%PP₂ + 40%EB₂

PPB₂ = 40%PP₂ + 60%EB₂

*

【0076】酸素捕捉構造は、包装された物質の味と臭いに影響を与えるか、又は食品規制問題を起こしうる反応副生成物を産生しうることが知見された。これらの副生成物は、アルデヒド、酸、ケトンなどを含む。機能性バリアの可能性を確かめるために、アルデヒド移行試験を開発した。この試験では、アセトアルデヒドは比較的に移動しやすいので、それをモデルアルデヒド化合物として選択した。フィルムサンプルを、1個のクランプと2個のO-リングを有するセルの2つの各半分側の間に挟んだ。アセトアルデヒドをセルの半分側に導入した。ガスクロマトグラフを用い、フィルムサンプルを通してセルの他の半分側に移行したアセトアルデヒドの濃度を測定した。機能性バリアは、フィルムサンプルを通してのアセトアルデヒド移行を有意に減少させることができる。表2で、3種の単層フィルムを開示する。

【0077】

【表2】

表 2

実施例	構造
1	PE ₁
2	EV ₁
3	PP ₁

【0078】各単層の目標（及びほぼ実際の）寸法は2 milであった。フィルムを通過のアセトアルデヒド移行を図6に示す。ポリプロピレンは機能性バリアと考えられる。

* 【0079】表3で、3種の単層フィルムを開示する。
【0080】
【表3】

* 10

表 3

実施例	構造
4	PP ₁
5	PEC ₁
6	EB ₁

【0081】各単層の目標（及びほぼ実際の）寸法は2 milであった。フィルムを通過のアセトアルデヒド移行を図7に示す。ポリプロピレン及びプロピレン-エチレンコポリマーは機能性バリアと考えられる。

※ 【0082】表4で、2種の単層フィルムと2種の比較の単層フィルムを開示する。
【0083】
【表4】

表 4

実施例	構造
7	PEB ₁
比較1	PE ₁
8	EV B ₁
比較2	EV ₁

【0084】各単層の目標（及びほぼ実際の）寸法は2 milであった。フィルムを通過のアセトアルデヒド移行を図8に示す。少量のポリテルペンと他のポリマーとの混合によって、ある種のポリマーの機能性バリアの性質を増加できる。

★ 【0085】表5で、本発明の2種の共押出し4層フィルムと比較の4層フィルムを開示する。
【0086】
【表5】

★

表 5

実施例	構造
9	PE ₁ /EM ₁ /OSB ₁ /EV ₂
10	PE ₁ /EM ₂ /OSB ₁ /EV ₂
比較3	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂

【0087】本発明と比較の構造の各層の目標（及びほぼ実際の）の（ミルにおける）寸法は以下のとおりであった：

☆ 【0088】
【表6】

☆

層1	層2	層3	層4
0.15	0.15	0.50	1.20

【0089】アセトアルデヒド移行試験中、酸素捕捉反応は活性化されなかった。フィルムを通過のアセトアルデヒド移行を図9に示す。エチレン-アクリル酸メチルコポリマー及びエチレン-アクリル酸メチル-メタクリル酸ターポリマーは機能性バリアであると考えられ

る。

【0090】表6で、本発明の2種の共押出し4層フィルムと比較の4層フィルムを開示する。
【0091】
【表7】

表 6

実施例	構造
1 1	$PE_1/ION_1/OSB_1/EV_2$
1 2	$PE_1/ION_2/OSB_1/EV_2$
比較 4	$PE_1/PE_1/OSB_1/EV_2$

【0092】本発明と比較の構造の各層の目標（及びほぼ実際の）の（ミルにおける）寸法は以下のとおりであった：

* 【0093】
【表 8】

*

層 1	層 2	層 3	層 4
0.15	0.15	0.50	1.20

【0094】アセトアルデヒド移行試験中、酸素捕捉反応は活性化されなかった。フィルムを通ってのアセトアルデヒド移行を図 10 に示す。エチレン-アクリル酸メチルコポリマーに基づくイオノマーは機能性バリアであると考えられる。

※ 【0095】表 7 で、本発明の 4 種の共押出し 3 層フィルムと比較の 3 層フィルムを開示する。

【0096】
【表 9】

※

表 7

実施例	構造
1 3	$ION_3/OSB_2/EV_2$
1 4	$ION_4/OSB_2/EV_2$
1 5	$EAA_1/OSB_2/EV_2$
1 6	$EMAA_1/OSB_2/EV_2$
比較 5	$PE_1/OSB_2/EV_2$

【0097】本発明と比較の構造の各層の目標（及びほぼ実際の）の（ミルにおける）寸法は以下のとおりであった：

★ 【0098】
【表 10】

★ 30

層 1	層 2	層 3
0.30	0.50	1.20

【0099】アセトアルデヒド移行試験中、酸素捕捉反応は活性化されなかった。フィルムを通ってのアセトアルデヒド移行を図 11 に示す。エチレン-メタクリル酸コポリマーは機能性バリアであると考えられる。

☆ 較例を開示する。これらは各々、層の共押出しで製造される。

【0101】
【表 11】

【0100】表 8 で、本発明の 3 種の 9 層フィルムと比

表 8

実施例	構造
比較 6	$PEB_2/AD_1/OB_1/AD_1/OSB_3/AD_1/PA_1/AD_1/PEB_2$
1 7	$IONB_1/AD_1/OB_1/AD_1/OSB_3/AD_1/PA_1/AD_1/IONB_1$
1 8	$IONB_1/AD_1/OB_1/AD_1/OSB_3/AD_1/PA_2/AD_1/IONB_1$
1 9	$IONB_1/AD_1/OB_1/AD_1/OSB_3/AD_1/PA_3/AD_1/IONB_1$

【0102】9 層フィルム構造の各層の目標（及びほぼ実際の）の（ミルにおける）寸法を下に示す。好ましくは、層 9 は、典型的包装適用における食品又は物品接触

◆ 層である。

【0103】
【表 12】

層 1	層 2	層 3	層 4	層 5	層 6	層 7	層 8	層 9
1.35	0.34	0.50	0.25	1.00	0.25	1.50	0.34	1.35

【0104】機能性バリアが抽出性物質の濃度を減少させることができるかどうかを評価するために、実施例17、18、19と比較6のフィルムに食品法の移行試験を行った。米国特許第5,211,875号開示の方法により、フィルムに紫外線を照射した。フィルムを280cm²の袋にし、その袋に食品擬似物を入れた。次に、充填された袋を100℃に30分間保ち、50℃で10日間保存した。食品擬似物を袋から取出し、分析した。表9は抽出可能物質の可能性のあるもののリストを示す。表10は、フィルムを8%エタノール溶液で抽出*

*したとき、同一の抽出性物質の濃度を示す。表11は、フィルムを水で抽出したとき、同一の抽出性物質の濃度を示す。表10と11の両方で、各抽出性物質の濃度はng/mLの単位である。ポリエチレンテレフタレートグリコール及び無定形ナイロンのような機能性バリアは、規制問題の原因となりうるある種の抽出性物質の濃度を減少させることができる。

【0105】

【表13】

表 9

略号	説明
E ₁	アセトアルデヒド
E ₂	アセトン
E ₃	ホルムアルデヒド
E ₄	ベンゾフェノン
E ₅	酸化トリフェニルホスフィン
E ₆	Permanax TM WSP (抗酸化剤) *
E ₇	ジラウリルチオジプロピオネート
E ₈	コバルト

* E₃=2, 2'-メチレン ビス (4-エチル-6-(1-メチルシクロヘキシル) フェノール)

【0106】

【表14】

表 10

実施例	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈
比較6	195	<50	160	109	<50	<90	<62	<50
17	177	<50	166	53	<50	<90	<62	<50
18	145	<50	<50	68	<50	<90	<62	<50
19	69	<50	<50	<50	<50	<90	<62	<50

【0107】

【表15】

表 11

実施例	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈
比較6	84	<50	106	<50	<50	<90	<93	<50
17	58	<50	92	<50	<50	<90	<93	<50
18	<50	<50	77	<50	<50	<90	<93	<50
19	58	<50	83	<50	<50	<90	<93	<50

【0108】表12で、本発明の4層積層構造と1種の比較の4層積層構造を開示する。通常の接着剤を用い、共押出しをした3層フィルムを第2のフィルム(=層4)に積層することによって、4層構造を各々製造し ※

※た。

【0109】

【表16】

表 12

実施例	構造
20	ION ₃ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
比較7	PE ₁ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

【0110】本発明と比較の積層構造の各層の（ミルにおける）目標（及びほぼ実際の）寸法は以下のとおりであった。

* 【0111】

【表17】

*

層 1	層 2	層 3	接着層	層 4
0.30	0.50	1.20	(最小)	0.50

【0112】スライスしたポローニャソーセージを、実施例20及び比較7のフィルムから製造した包装中で保存した。機能性バリアが、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができるかどうかを評価するために、官能パネルはポローニャソーセージスライスを試食した。

【0113】米国特許第5, 211, 875号に開示の方法で、フィルムに紫外線を照射した。フィルムを、Multrivac（登録商標）R7000包装器で包装用品にした。Cryovac（登録商標）T6070Bフィルムを、包装の底ウェブとして用いた。各包装はポローニャソーセ

※ージの1個のスライスを含んでいた。各包装に、99% N₂と1% O₂からなる混合気体を流入させた。暗所、40°Fで7日間、包装を保存した。

【0114】官能パネルは、ポローニャソーセージスライスの味覚を評価した。尺度は1～6であり、1は非常にオフフレーバーを示し、6はオフフレーバーの無いことを示していた。平均得点を表13に要約する。イオノマーのような機能性バリアは、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができる。

【0115】

【表18】

表 13

フィルム	平均得点
20	3.80
比較7	3.05

【0116】表14に、本発明の5層積層構造と1種の比較の5層積層構造を開示する。通常の接着剤を用い、共押出し4層フィルムを第2のフィルム（＝層5）に積

★層することによって、5層構造を各々製造した。

【0117】

【表19】

表 14

実施例	構造
21	PE ₁ /EM ₁ /OSB ₁ /EV ₂ //AD ₂ /F ₁
比較8	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂ //AD ₂ /F ₁

【0118】本発明と比較の積層構造の各層の（ミルにおける）目標（及びほぼ実際の）寸法は以下のとおりであった。

☆ 【0119】

【表20】

☆

層 1	層 2	層 3	層 4	接着層	層 5
0.15	0.15	0.50	1.20	(最小)	0.50

【0120】スライスした七面鳥を、実施例21及び比較8のフィルムから製造した包装中で保存した。機能性バリアが、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができるかどうかを評価するために、官能パネルは七面鳥スライスを試食した。

【0121】米国特許第5, 211, 875号に開示の方法で、フィルムに紫外線を照射した。フィルムを、Multrivac（登録商標）R7000包装器で包装用品にした。Cryovac（登録商標）T6070Bフィルムを、包装の底ウェブとして用いた。各包装は七面鳥の1個のスライスを含んでいた。各包装に、99% N₂と1% O₂：◆

◆からなる混合気体を流入させた。暗所、40°Fで7日間、包装を保存した。

【0122】官能パネルは、七面鳥スライスの味覚を評価した。尺度は1～6であり、1は非常にオフフレーバーを示し、6はオフフレーバーの無いことを示していた。平均得点を表15に要約する。エチレン-アクリル酸メチルコポリマーのような機能性バリアは、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができる。

【0123】

【表21】

表 15

フィルム	平均得点
21	2.75
比較8	1.00

【0124】表16に、本発明の2種の5層積層構造と1種の比較の5層積層構造を開示する。通常の接着剤を用い、共押し4層フィルムを第2のフィルム（＝層5）に積層することによって、5層構造を各々製造し

* た。

【0125】

【表22】

表 16

実施例	構造
22	PE ₁ /PPB ₁ /OSB ₄ /PE ₃ //AD ₂ //F ₁
23	PE ₁ /PPB ₂ /OSB ₄ /PE ₃ //AD ₂ //F ₁
比較9	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₄ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

【0126】本発明と比較の積層構造の各層の（ミルにのける）の目標（及びほぼ実際の）寸法は以下のとおりであった。

※

※ 【0127】

【表23】

層1	層2	層3	層4	接着層	層5
0.15	0.15	0.50	1.00	(最小)	0.50

【0128】スライスした七面鳥を、実施例22、23及び比較9のフィルムから製造した包装中で保存した。機能性バリアが、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができるかどうかを評価するために、官能パネルは七面鳥スライスを試食した。

【0129】米国特許第5, 211, 875号に開示の方法で、フィルムに紫外線を照射した。フィルムを、Mu ltrivac（登録商標）R7000包装器で包装用品にした。Cryovac（登録商標）T6070Bフィルムを、包装の底ウェブとして用いた。各包装は七面鳥の1個のスライスを含んでいた。各包装に、99%N₂と1%O₂からなる混合気体を流入させた。暗所、40°Fで7日★

★間、包装を保存した。

【0130】官能パネルは、七面鳥スライスの味覚を評価した。尺度は1～6であり、1は非常なオフフレーバーを示し、6はオフフレーバーの無いことを示していた。表17は、包装された七面鳥スライスでオフフレーバーを知覚しなかった（即ち、得点6）パネリストの割合を要約する。幾つかの場合に、ポリプロピレン混合物のような機能性バリアは、酸素捕捉反応の副生成物が原因のオフフレーバーを減少させることができる。

【0131】

【表24】

表 17

フィルム	包装された七面鳥でオフフレーバーを知覚しなかったパネリストの割合
22	17%
23	13%
比較9	15%

【0132】以下の請求の範囲を逸脱すること無しに、種々の改変及び修飾を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフィルムの1つの実施態様の模式的断面図である。

【図2】本発明のフィルムの1つの実施態様の模式的断面図である。

【図3】本発明のフィルムの1つの実施態様の模式的断

面図である。

【図4】本発明のフィルムの1つの実施態様の模式的断面図である。

【図5】本発明のフィルムの1つの実施態様の模式的断面図である。

【図6】本発明と比較例の種々のフィルムの場合の時間に対するアセトアルデヒド濃度をグラフで示す。

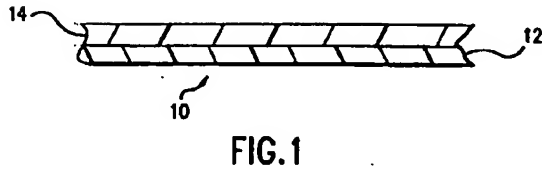
【図7】本発明と比較例の種々のフィルムの場合の時間

に対するアセトアルデヒド濃度をグラフで示す。

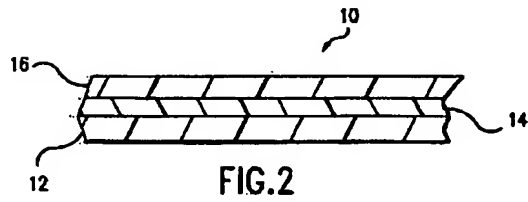
【図 8】 本発明と比較例の種々のフィルムの場合の時間に対するアセトアルデヒド濃度をグラフで示す。

【図 9】 本発明と比較例の種々のフィルムの場合の時間に対するアセトアルデヒド濃度をグラフで示す。 *

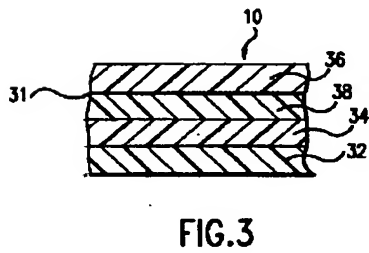
【図 1】



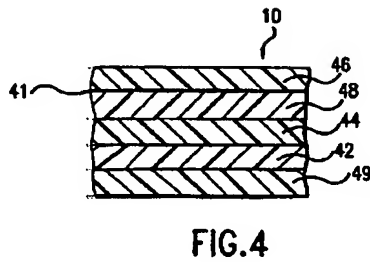
【図 2】



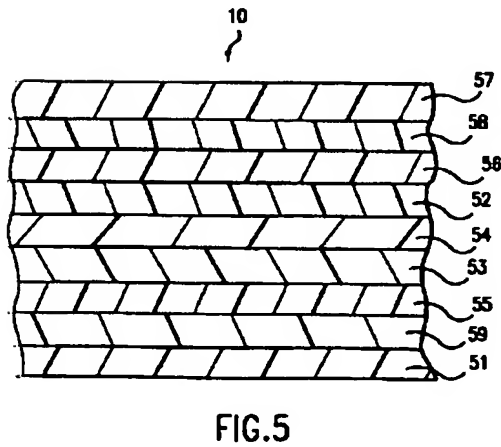
【図 3】



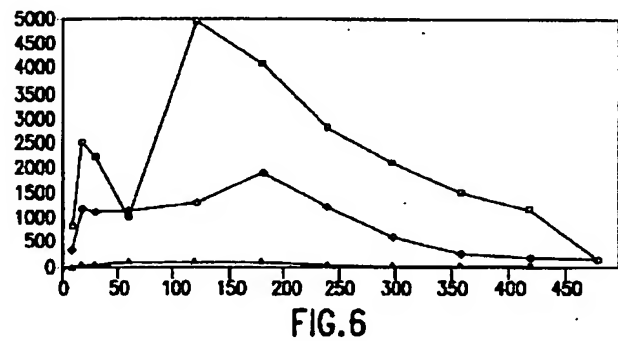
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

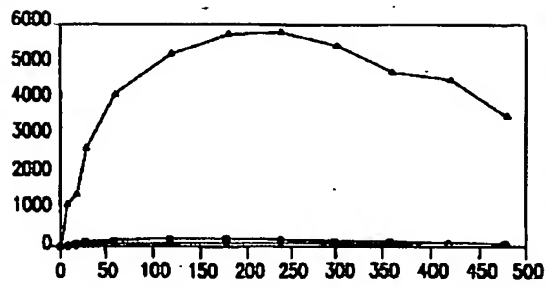


FIG.7

【図 8】

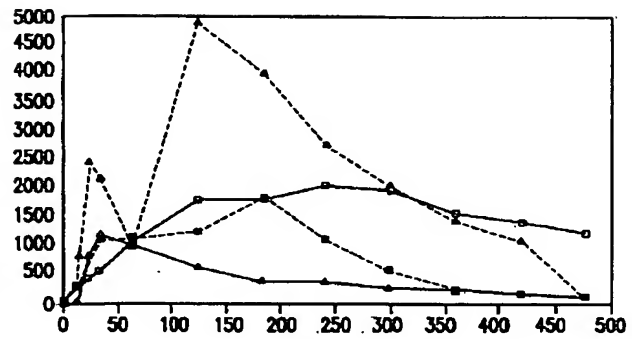


FIG.8

【図 9】

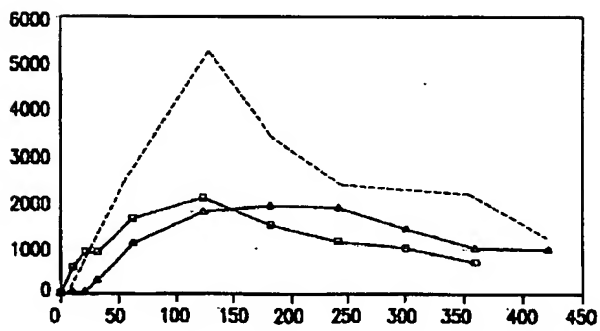


FIG.9

【図 10】

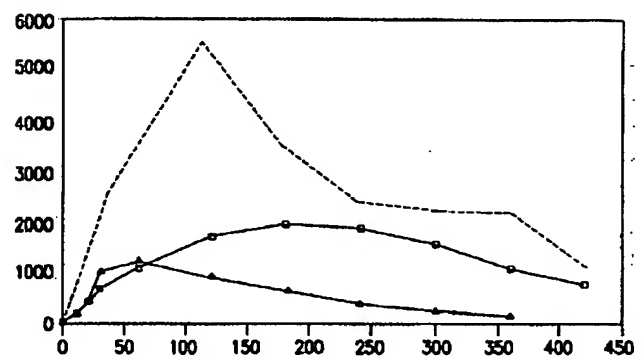


FIG.10

【図 11】

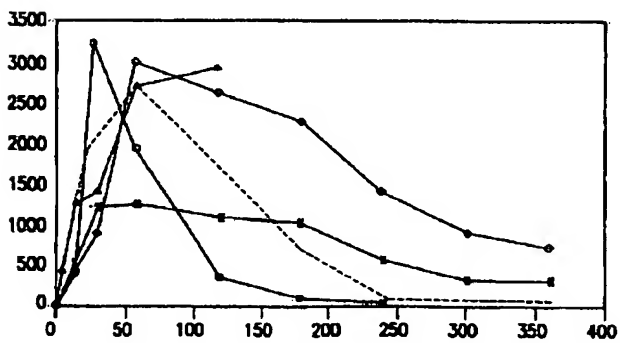


FIG.11

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月24日（2002. 7. 24）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素スカベンジャーを含むラッカー上に設けられたポリマー性機能性バリアの被覆物形態の物品であって、該ポリマー性機能性バリアがポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）及び無定形ナイロンからなる群から選択されるポリマーを含んでなる前記物品。

【請求項2】 酸素スカベンジャーと、ポリエチレンテレフタレートグリコール（PETG）及び無定形ナイロンからなる群から選択されるポリマーとを含むガスケッ

ト形態の物品。

【請求項3】 酸素スカベンジャーが、

i) 酸化性化合物と遷移金属触媒、

ii) エチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒、

iii) アスコルビン酸塩、

iv) イソアスコルビン酸塩、

v) 亜硫酸塩、

vi) 遷移金属の単純な金属もしくは塩又は化合物、錯体もしくはキレートを含む遷移金属触媒とアスコルビン酸塩、

vii) ポリカルボン酸、サリチル酸又はポリアミンの遷移金属錯体又はキレート、

viii) UVスペクトルに吸収を有する還元型のキノン類、光還元性染料又はカルボニル化合物、及び

ix) タンニン

からなる群から選択される物質を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の物品。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	ターマコード [*] (参考)
C 08 L 77/00		C 08 L 77/00	
(72) 発明者	マイケル・エル・ピークラフト アメリカ合衆国、メリーランド・21163、 ウツドストック、ポプキンス・コート・ 10406	(72) 発明者	ドウリユウ・ブイ・スピール アメリカ合衆国、メリーランド・21044、 コロンビア、スレンダー・スカイ・6229
(72) 発明者	トーマス・エー・プリンカ アメリカ合衆国、メリーランド・21044、 コロンビア、ウェイブ・ラップ・ウェイ・ 11604	Fターム (参考)	4F006 AA35 AA38 AB42 AB64 AB66 AB68 AB73 AB74 BA05 CA07 DA04 EA05 EA06 4F073 AA17 BA23 BA29 BB01 BB03 FA02 FA03
(72) 発明者	ナザナエル・アール・ミランダ アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・ 28054、ガストーニア、ロビンウッド・ロ ード・1876-シー	4F100 AA07B AH01B AH08B AK42A AK42B AK46A AK46B BA02 GB23 JD01A JD03 JD14 JD14B	4J002 CF061 CL001 DG046 EC076 EE026 EE056 EZ006 FD206 GG00

【外国語明細書】

1. Title of Invention

FUNCTIONAL BARRIER IN OXYGEN SCAVENGING FILM

2. Claims

1. An article in the form of a polymeric functional barrier coating on an oxygen scavenging lacquer, wherein the polymeric functional barrier coating comprises a polymer selected from the group consisting of polyethylene terephthalate glycol (PETG) and amorphous nylon.
2. An article in the form of a gasket, wherein the gasket comprises an oxygen scavenger, and a polymer selected from the group consisting of polyethylene terephthalate glycol (PETG) and amorphous nylon.
3. An article according to claim 1 or 2 wherein the oxygen scavenger comprises a material selected from the group consisting of:
 - i) an oxidizable compound and a transition metal catalyst,
 - ii) an ethylenically unsaturated hydrocarbon and a transition metal catalyst,
 - iii) ascorbate,
 - iv) isoascorbate,
 - v) sulfite,
 - vi) ascorbate with a transition metal catalyst, the catalyst comprising a simple metal or salt, or a compound, complex or chelate of the transition metal,
 - vii) a transition metal complex or chelate of a polycarboxylic acid, salicylic acid, or polyamine,
 - viii) a reduced form of a quinone, a photoreducible dye, or a carbonyl compound which has absorbence in the UV spectrum, and
 - ix) tannin.

3. Detailed Description of Invention

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No. 60/013,013, filed March 7, 1996.

FIELD OF THE INVENTION

The invention generally relates to an article and method for scavenging by-products of an oxygen scavenging reaction.

BACKGROUND OF THE INVENTION

It is well known that limiting the exposure of oxygen-sensitive products to oxygen maintains and enhances the quality and "shelf-life" of the product. In the food packaging industry, several means for regulating oxygen exposure have already been developed.

These means include modified atmosphere packaging (MAP) for modifying the interior environment of a package; gas flushing; vacuum packaging; vacuum packaging combined with the use of oxygen barrier packaging materials; etc. Oxygen barrier films and laminates reduce or retard oxygen permeation from the outside environment into the package interior.

Another method currently being used is through "active packaging." The inclusion of oxygen scavengers within the cavity or interior of the package is one form of active packaging. Typically, such oxygen scavengers are in the form of sachets which contain a composition which scavenges the oxygen through chemical reactions. One type of sachet contains iron compositions which oxidize. Another type of sachet contains unsaturated fatty acid salts on a particulate adsorbent. Yet another type of sachet contains a metal/polyamine complex as disclosed in WO88/06641.

One disadvantage of sachets is the need for additional packaging operations to add the sachet to each package. A further disadvantage

arising from some sachets is that certain atmospheric conditions (e.g., high humidity, low CO₂ level) in the package are required in order for scavenging to occur at an adequate rate.

Another means for limiting the exposure to oxygen involves incorporating an oxygen scavenger into the packaging structure itself. This achieves a more uniform scavenging effect throughout the package. This may be especially important where there is restricted air circulation inside the package. In addition, such incorporation can provide a means of intercepting and scavenging oxygen as it passes through the walls of the package (herein referred to as an "active oxygen barrier"), thereby maintaining the lowest possible oxygen level throughout the package.

One attempt to prepare an oxygen-scavenging wall involves the incorporation of inorganic powders and/or salts. However, incorporation of these powders and/or salts causes degradation of the wall's transparency and mechanical properties such as tear strength. In addition, these compounds can lead to processing difficulties, especially in the fabrication of thin films, or thin layers within a film structure. Even further, the scavenging rates for walls containing these compounds are unsuitable for some commercial oxygen-scavenging applications, e.g. such as those in which sachets are employed.

Other efforts have been directed to incorporating a metal catalyst-polyamide oxygen scavenging system into the package wall. However, this system does not exhibit oxygen scavenging at a commercially feasible rate.

Oxygen scavengers suitable for commercial use in films of the present invention are disclosed in U.S. Patent No. 5,350,622, and a method of initiating oxygen scavenging generally is disclosed in U.S. Patent No 5,211,875. Both applications are incorporated herein by reference in their entirety. According to U.S. Patent No. 5,350,622, oxygen scavengers are made of an ethylenically unsaturated hydrocarbon and

transition metal catalyst. The preferred ethylenically unsaturated hydrocarbon may be either substituted or unsubstituted. As defined herein, an unsubstituted ethylenically unsaturated hydrocarbon is any compound which possesses at least one aliphatic carbon-carbon double bond and comprises 100% by weight carbon and hydrogen. A substituted ethylenically unsaturated hydrocarbon is defined herein as an ethylenically unsaturated hydrocarbon which possesses at least one aliphatic carbon-carbon double bond and comprises about 50% - 99% by weight carbon and hydrogen. Preferable substituted or unsubstituted ethylenically unsaturated hydrocarbons are those having two or more ethylenically unsaturated groups per molecule. More preferably, it is a polymeric compound having three or more ethylenically unsaturated groups and a molecular weight equal to or greater than 1,000 weight average molecular weight.

Preferred examples of unsubstituted ethylenically unsaturated hydrocarbons include, but are not limited to, diene polymers such as polyisoprene, (e.g., trans-polyisoprene) and copolymers thereof, cis and trans 1,4-polybutadiene, 1,2-polybutadienes, (which are defined as those polybutadienes possessing greater than or equal to 50% 1,2 microstructure), and copolymers thereof, such as styrene-butadiene copolymer. Such hydrocarbons also include polymeric compounds such as polypentenamer, polyoctenamer, and other polymers prepared by cyclic olefin metathesis; diene oligomers such as squalene; and polymers or copolymers with unsaturation derived from dicyclopentadiene, norbornadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, 4-vinylcyclohexene, 1,7-octadiene, or other monomers containing more than one carbon-carbon double bond (conjugated or non-conjugated).

Preferred substituted ethylenically unsaturated hydrocarbons include, but are not limited to, those with oxygen-containing moieties, such as esters, carboxylic acids, aldehydes, ethers, ketones, alcohols, peroxides, and/or hydroperoxides. Specific examples of such hydro-

carbons include, but are not limited to, condensation polymers such as polyesters derived from monomers containing carbon-carbon double bonds, and unsaturated fatty acids such as oleic, ricinoleic, dehydrated ricinoleic, and linoleic acids and derivatives thereof, e.g. esters. Such hydrocarbons also include polymers or copolymers derived from (meth)allyl (meth)acrylates. Suitable oxygen scavenging polymers can be made by trans-esterification. Such polymers are disclosed in WO 95/02616, incorporated herein by reference as if set forth in full. The composition used may also comprise a mixture of two or more of the substituted or unsubstituted ethylenically unsaturated hydrocarbons described above. While a weight average molecular weight of 1,000 or more is preferred, an ethylenically unsaturated hydrocarbon having a lower molecular weight is usable, provided it is blended with a film-forming polymer or blend of polymers.

As will also be evident, ethylenically unsaturated hydrocarbons which are appropriate for forming solid transparent layers at room temperature are preferred for scavenging oxygen in the packaging articles described above. For most applications where transparency is necessary, a layer which allows at least 50% transmission of visible light is preferred.

When making transparent oxygen-scavenging layers according to this invention, 1,2-polybutadiene is especially preferred for use at room temperature. For instance, 1,2-polybutadiene can exhibit transparency, mechanical properties and processing characteristics similar to those of polyethylene. In addition, this polymer is found to retain its transparency and mechanical integrity even after most or all of its oxygen uptake capacity has been consumed, and even when little or no diluent resin is present. Even further, 1,2-polybutadiene exhibits a relatively high oxygen uptake capacity and, once it has begun to scavenge, it exhibits a relatively high scavenging rate as well.

When oxygen scavenging at low temperatures is desired, 1,4-polybutadiene, and copolymers of styrene with butadiene, and styrene with isoprene are especially preferred. Such compositions are disclosed in U.S. Patent No. 5,310,497 issued to Speer et al. on May 10, 1994 and incorporated herein by reference as if set forth in full. In many cases it may be desirable to blend the aforementioned polymers with a polymer or copolymer of ethylene.

Other oxygen scavengers which can be used in connection with this invention are disclosed in U.S. Patent Nos. 5, 075,362 (Hofeldt et al.), 5, 106,886 (Hofeldt et al.), 5, 204,389 (Hofeldt et al.), and 5, 227,411 (Hofeldt et al.), all incorporated by reference herein in their entirety. These oxygen scavengers include ascorbates or isoascorbates or mixtures thereof with each other or with a sulfite, often sodium sulfite.

Still other oxygen scavengers which can be used in connection with this invention are disclosed in PCT patent publications WO 91/17044 (Zapata Industries), WO94/09084 (Aquanautics Corporation), and WO88/06641, all incorporated by reference herein in their entirety. These oxygen scavengers include an ascorbate with a transition metal catalyst, the catalyst being a simple metal or salt or a compound, complex or chelate of the transition metal; a transition metal complex or chelate of a polycarboxylic or salicylic acid, optionally with a reducing agent such as ascorbate, where the transition metal complex or chelate acts primarily as an oxygen scavenging composition; and a transition metal complex or chelate of a polyamine.

Yet other oxygen scavengers which can be used in connection with this invention are disclosed in PCT patent publication WO 94/12590 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), incorporated by reference herein in its entirety. These oxygen scavengers include at least one reducible organic compound which is reduced under predetermined conditions, the reduced form of the com-

pound being oxidizable by molecular oxygen, wherein the reduction and/or subsequent oxidation of the organic compound occurs independent of the presence of a transition metal catalyst. The reducible organic compound is preferably a quinone, a photoreducible dye, or a carbonyl compound which has absorbance in the UV spectrum.

Sulfites, alkali metal salts of sulfites, and tannins, are also contemplated as oxygen scavenging compounds.

As indicated above, the ethylenically unsaturated hydrocarbon is combined with a transition metal catalyst. While not being bound by any particular theory, the inventors observe that suitable metal catalysts are those which can readily interconvert between at least two oxidation states. See Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" Academic Press, New York 1981.

Preferably, the catalyst is in the form of a transition metal salt, with the metal selected from the first, second or third transition series of the Periodic Table. Suitable metals include, but are not limited to, manganese II or III, iron II or III, cobalt II or III, nickel II or III, copper I or II, rhodium II, III or IV, and ruthenium II or III. The oxidation state of the metal when introduced is not necessarily that of the active form. The metal is preferably iron, nickel or copper, more preferably manganese and most preferably cobalt. Suitable counterions for the metal include, but are not limited to, chloride, acetate, stearate, palmitate, caprylate, linoleate, tallate, 2-ethylhexanoate, neodecanoate, oleate or naphthenate. Particularly preferable salts include cobalt (II) 2-ethylhexanoate, cobalt stearate, and cobalt (II) neodecanoate. The metal salt may also be an ionomer, in which case a polymeric counterion is employed. Such ionomers are well known in the art.

The ethylenically unsaturated hydrocarbon and transition metal catalyst can be further combined with one or more polymeric diluents, such as thermoplastic polymers which are typically used to form film

layers in plastic packaging articles. In the manufacture of certain packaging articles well known thermosets can also be used as the polymeric diluent.

Polymers which can be used as the diluent include, but are not limited to, polyethylene terephthalate (PET), polyethylene, low or very low density polyethylene, ultra-low density polyethylene, linear low density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene, and ethylene copolymers such as ethylene-vinyl acetate, ethylene-alkyl (meth)acrylates, ethylene-(meth)acrylic acid and ethylene-(meth)acrylic acid ionomers. Blends of different diluents may also be used. However, as indicated above, the selection of the polymeric diluent largely depends on the article to be manufactured and the end use. Such selection factors are well known in the art.

Further additives can also be included in the composition to impart properties desired for the particular article being manufactured. Such additives include, but are not necessarily limited to, fillers, pigments, dyestuffs, antioxidants, stabilizers, processing aids, plasticizers, fire retardants, anti-fog agents, etc.

The mixing of the components listed above is preferably accomplished by melt-blending at a temperature in the range of 50°C to 300°C. However alternatives such as the use of a solvent followed by evaporation may also be employed. The blending may immediately precede the formation of the finished article or preform or precede the formation of a feedstock or masterbatch for later use in the production of finished packaging articles.

Although these technologies offers great potential in packaging applications, it has been found that oxygen scavenging structures can sometimes generate reaction byproducts which can affect the taste and smell of the packaged material (i.e. organoleptic properties), or raise food regulatory issues. These by-products can include organic acids, aldehydes, ketones, and the like.

This problem can be minimized by the use of polymeric functional barriers. A polymeric functional barrier is a polymeric material which acts as a selective barrier to by-products from the oxygen scavenging reaction, but is not itself a significant barrier to oxygen. The functional barriers are selected from the group consisting of one or more of the following: polymers comprising a propylene monomer, polymers comprising a methyl acrylate monomer, polymers comprising a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and polymeric blends comprising a polyterpene. Such functional barrier polyterpene blends are disclosed in WO 94/06626 to Balloni *et al.* which is incorporated here by reference as if set forth in full. Examples include but are not limited to polypropylene, propylene/ethylene copolymers, ethylene/methacrylic acid copolymer, and ethylene/methyl acrylate copolymer. The functional barrier polymer(s) may further be blended with another polymer to modify the oxygen permeability as required by some applications. The functional barriers can be incorporated into one or more layers of a multilayer film or container which includes an oxygen scavenging layer. However, one of ordinary skill in the art will readily recognize that the present invention is applicable to any oxygen scavenging system that produces by-products such as organic acids, aldehydes, ketones, and the like.

Polymeric functional barriers for oxygen scavenging applications are disclosed in WO 96/08371 to Ching *et al.* which is incorporated here as if set forth in full. The materials in this case are high glass transition temperature (T_g) glassy polymers such as Polyethylene terephthalate (PET) and nylon 6 that are preferably further oriented. Conversely, the inventors of this application have surprisingly found certain low T_g polymers and their blends to be useful functional barrier materials.

In certain applications of oxygen scavenging, it is desirable to achieve rapid scavenging of oxygen from the headspace of a package. In order to accomplish this, the functional barrier layer(s) must be relatively highly permeable to oxygen while maintaining functional barrier attributes (i.e., preventing the migration of small organic molecules). In these cases, it is preferred that the oxygen permeability of the functional barrier be greater than about 3,000 cc O₂ per m² per day per atmosphere (tested at 1 mil thick and at 25 °C), preferably greater than 5,000, more preferably greater than 8,000 and most preferably greater than 10,000 cc O₂ per m² per day per atmosphere (tested at 1 mil thick and at 25 °C at ASTM D3985). The higher the permeability of the layer(s) interposed between the oxygen scavenger and the headspace of the package, the faster that oxygen can be scavenged from the headspace. The exact oxygen permeability required for a given application can readily be determined through experimentation by one skilled in the art. Higher oxygen permeability can readily be accomplished by blending the functional barrier polymer with any polymer which has a substantially higher oxygen permeability. Useful polymers for blending with functional barrier polymers include but are not limited to polymers and copolymers of alkyl acrylates, especially ethylene/butyl acrylate, ethylene/vinyl acetate copolymers, and the like.

DEFINITIONS

"Film" herein means a film, laminate, sheet, web, coating, or the like which can be used to package a product.

"Oxygen scavenger" (OS) and the like herein means a composition, article or the like which consumes, depletes or reacts with oxygen from a given environment.

"Actinic radiation" herein means any form of radiation, such as ultraviolet radiation, or electron beam radiation, as disclosed in U.S. Patent No. 5,211,875 (Speer et al.) incorporated herein by reference in its entirety.

"Functional barrier" herein means a polymeric material which acts as a selective barrier to by-products from the oxygen scavenging reaction but not to oxygen.

"LLDPE" herein means linear low density polyethylene, which is an ethylene/alpha-olefin copolymer.

"EVOH" herein means ethylene/vinyl alcohol copolymer.

"EVA" herein means ethylene/vinyl acetate copolymer.

"Polymer" and the like herein means a homopolymer, but also copolymers thereof, including bispolymers, terpolymers, etc.

"Ethylene/alpha-olefin copolymer" and the like herein means such heterogeneous materials as linear low density polyethylene (LLDPE), linear medium density polyethylene (LMDPE) and very low and ultra low density polyethylene (VLDPE and ULDPE); and homogeneous polymers such as metallocene catalyzed polymers such as EXACT (TM) materials supplied by Exxon, and TAFMER (TM) materials supplied by Mitsui Petrochemical Corporation. These materials generally include copolymers of ethylene with one or more comonomers selected from C₄ to C₁₀ alpha-olefins such as butene-1 (i.e., 1-butene), hexene-1, octene-1, etc. in which the molecules of the copolymers comprise long chains with relatively few side chain branches or cross-linked structures. This molecular structure is to be contrasted with conventional low or medium density polyethylenes which are more highly branched than their respective counterparts. Other ethylene/alpha-olefin copolymers, such as the long chain branched homogeneous ethylene/alpha-olefin copolymers available from the Dow Chemical Company, known as AFFINITY (TM) resins, are also included as another type of ethylene alpha-olefin copolymer useful in the present invention. It is further contemplated that single-site catalyzed polyethylenes, known as Versipol™ (DuPont), will be useful in the present invention.

As used herein, the term "polyamide" refers to polymers having amide linkages along the molecular chain, and preferably to synthetic

polyamides such as nylons. Furthermore, such term encompasses both polymers comprising repeating units derived from monomers, such as caprolactam, which polymerize to form a polyamide, as well as copolymers of two or more amide monomers, including nylon terpolymers, also referred to generally as "copolyamides" herein.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect of the invention, an article comprises an oxygen scavenger and a polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and a polymeric blend comprising a polyterpene.

In a second aspect of the invention, a package comprises an oxygen sensitive article, and a container into which the oxygen sensitive article is disposed, the container including a component comprising a layer comprising an oxygen scavenger, and a layer comprising a polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and a polymeric blend comprising a polyterpene.

In a third aspect of the invention, a method of making an article having reduced migration of by-products of an oxygen scavenging reaction comprises providing an article comprising a layer comprising an oxygen scavenger, and a layer comprising a polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic

acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and a polymeric blend comprising a polyterpene; and exposing the article to actinic radiation.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The invention may be further understood with reference to the drawings wherein Figures 1 through 5 are schematic cross-sections of various embodiments of a film of the present invention; and Figures 6 through 11 graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The invention can be used to make various articles of manufacture, compounds, compositions of matter, coatings, etc. Three preferred forms are: sealing compounds or gaskets; a polymeric functional barrier coating on an oxygen scavenging lacquer; and flexible films, all useful in packaging of food and non-food products.

It is known to use sealing compounds in the manufacture of gaskets for the rigid container market. Large, wide diameter gaskets are typically made using a liquid plastisol. This plastisol is a highly viscous, liquid suspension of polymer particles in a plasticizer. In the manufacture of metal or plastic caps, lids, and the like, this liquid plastisol is applied to the annulus of a container such as a jar, and the container with the applied plastisol is "fluxed" in an oven to solidify the plastisol into a gasket. The result is a gasket formed around the annulus of the container.

Smaller gaskets are typically made for use in beer crowns in bottles. A polymer melt is applied by cold molding to the entire inner surface of the crown. Both PVC and other polymers are used in this application.

Discs for plastic caps are typically made by taking a ribbon of gasket material and making discs, and inserting the discs into the plastic cap.

In all of these applications, the use of an oxygen scavenger and a polymeric functional barrier beneficially provides removal of oxygen from the interior environment of the container, while controlling undesirable by-products of the oxygen scavenging reaction.

Thus, a gasket includes an oxygen scavenger, and a polymeric functional barrier. The gasket adheres a metal or plastic lid or closure to a rigid or semi-rigid container, thus sealing the lid or closure to the container.

A lacquer for cans or other rigid or semi-rigid containers can contain an oxygen scavenging material, e.g. of the type described herein, and be coated with a polymeric functional barrier.

Film of the invention can be made by any conventional means, including coextrusion, lamination, extrusion coating, solution coating, or corona bonding, and then optionally irradiated and/or oriented. They can be made heat shrinkable through orientation or tenterframing if desired, at orientation ratios of 1:2 to 1:9 in either or both of the machine and transverse directions. For shrink applications, they can be made to have a free shrink of at least 10%, more preferably at least 20%, most preferably at least 30%, in either or both directions at 90°C. The polymeric functional barrier can be used in more than one layer of the multilayer film. Different polymeric functional barriers can be used in the same film. Although it is preferred that the polymeric functional barrier be used in the film and as a packaging material such that the polymeric functional barrier is disposed closer to the contents of the package, which can be food or any oxygen-sensitive product, than the oxygen scavenger, there may be applications where the polymeric functional barrier is disposed "outside of" the oxygen scavenger, such that the oxygen scavenger is disposed closer to the contents of the package

than the polymeric functional barrier. The polymeric functional barrier can also be disposed on both sides of the oxygen scavenger.

Alternatively, the functional barrier, in addition to or instead of the arrangements described elsewhere herein, can be disposed in the same layer or layers as the oxygen scavenging material. Thus, by way of example, any of layers 14, 34, 44, and 54 of the examples and figures can include any suitable percent, by weight of the layer, of the functional barrier. Any suitable polymeric materials can be employed in films containing the functional barrier, and are not limited to those listed herein.

Polymeric functional barriers disclosed herein can thus be used beneficially with and in films and coatings, or absorbed into, or adsorbed onto, a variety of other supports for scavenging or other uses, such as a layer or coating on another object, or as a bottle cap or bottle liner, as an adhesive or non-adhesive insert, sealant, gasket, fibrous mat or other inserts, or as a non-integral component of a rigid, semi-rigid, or flexible container.

Referring to Figure 1, a multilayer film 10 is shown, having layer 12 and layer 14.

Figure 2 shows a multilayer film with layers 12, 14, and 16. Layers 12, 14, and 16 are preferably polymeric.

Layer 12 comprises a polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and a polymeric blend comprising a polyterpene. These materials can act as a functional barrier to the migration or extraction of by-products of an oxygen scavenging reaction occurring within the film.

Layer 14 comprises an oxygen scavenger, preferably a polymeric oxygen scavenger, more preferably one of the materials described above.

Layer 16 comprises an oxygen barrier material, such as ethylene/vinyl alcohol copolymer (EVOH), Saran (vinylidene chloride copolymer), polyester, polyamide, metal, etc.

Figure 3 shows a laminated film in which a three layer film is adhered to a second film. Layers 32, 34, and 36 correspond functionally and compositionally to 12, 14, and 16 respectively of Figure 2, and layer 38 is an intermediate layer which can comprise any polymeric material such as polyolefin, more preferably ethylenic polymers such as ethylene/alpha-olefin and ethylene/unsaturated ester copolymers, more preferably ethylene vinyl acetate copolymer. Layer 31 represents a conventional adhesive such as polyurethane adhesive. Comparative 2 in Table 6 exemplifies the laminated film of Figure 3.

Figure 4 shows a laminated film in which a four layer film is adhered to a second film. Layers 42, 44, 46 and 48 correspond functionally and compositionally to layers 32, 34, 36 and 38 respectively of Figure 3. Layer 49 is an innermost heat sealable layer which can comprise any polymeric material such as polyolefin, more preferably ethylenic polymers such as ethylene/alpha-olefin and ethylene/unsaturated ester copolymers, such as ethylene vinyl acetate copolymer. Layer 46 provides oxygen barrier to the film structure, and adheres to layer 48 by means of conventional adhesive 41. This adhesive corresponds to layer 31 of Figure 3, and is shown simply as a thickened line. Examples 2 and 3 of Table 6 exemplify the laminated film of Figure 4.

Figure 5 shows a nine layer film. Example 1 and Comparative 1 in Table 2 exemplify the film of Figure 5.

Layer 57 is an abuse-resistant layer useful as an outermost layer of a film when used in a packaging application.

Layers 54 and 56 correspond functionally to layers 14 and 16 respectively of Figures 2 and 3, as well as to layers 44 and 46 respectively of Figure 4.

Layers 52, 53, 58 and 59 comprise an adhesive. The adhesive is preferably polymeric, more preferably acid or acid anhydride-grafted polyolefins. In addition, these layers can comprise a polymeric functional barrier of the type described for layer 12.

Layer 55 comprises a heat resistant material. This can be any suitable polymeric material, preferably an amide polymer such as nylon 6, or a polyester such as polyethylen terephthalate. Layer 55 can also comprise a polymeric functional barrier of the type described for layer 12.

Layer 51 comprises a heat sealable material. This can be any suitable polymeric material, preferably an olefinic polymer such as an ethylenic polymer, more preferably an ethylene/ α olefin copolymer.

Figures 6 through 11 each illustrate a graph in which the horizontal "x" axis represents time in minutes, and the vertical "y" axis represents the acetaldehyde migration through the examples in units representing the area under the curve of gas chromatograph peak areas.

In Figure 6, the curve plotted by the diamond shaped symbol represents the acetaldehyde migration over time through the film of Example 1; the curve plotted by the square shaped symbol represents the acetaldehyde migration over time through the film of Example 2; and the curve plotted by the triangle shaped symbol represents the acetaldehyde migration over time through the film of Example 3.

In like manner to the above:

in Figure 7, the diamond shaped symbol represents Example 4, the square shaped symbol represents Example 5, and the triangle shaped symbol represents Example 6;

in Figure 8, the hollow square shaped symbol represents Example 7, the solid (black) square shaped symbol with dotted line repre-

sents Comparative Example 1, the hollow triangle shaped symbol represents Example 8, and the solid (black) triangle shaped symbol with dotted line represents Comparative Example 2;

in Figure 9, the square shaped symbol represents Example 9, the triangle shaped symbol represents Example 10, and the dotted line represents Comparative Example 3;

in Figure 10, the square shaped symbol represents Example 11, the triangle shaped symbol represents Example 12, and the dotted line represents Comparative Example 4; and

in Figure 11, the diamond shaped symbol represents Example 13, the square shaped symbol represents Example 14, the triangle shaped symbol represents Example 15, the asterisk shaped symbol represents Example 16, and the dotted line represents Comparative Example 5.

The invention may be further understood by reference to the examples shown below. Table 1 identifies the materials used in the examples.

TABLE 1

<u>MATERIAL</u>	<u>TRADENAME</u>	<u>SOURCE</u>	<u>DESCRIPTION</u>
PE ₁	Dowlex™ 2244A	Dow	LLDPE, an ethylene/ 1-octene copolymer with a density of .917 gm/cc
PE ₂	Dowlex 3010	Dow	LLDPE, an ethylene/ 1-octene copolymer with a density of 0.921 gm/cc
PE ₃	PE 1017	Chevron	low density polyethylene
AB ₁	10,075 ACP Syloid™ concn- trate	Tecknor Color	89.8% low density polyethylene (Exxon LD 203.48) + 10% synthetic amorphous silica (Syloid™ 74X6500 from Davison Chemical) + 0.2% calcium stearate
EV ₁	LD 318.92	Exxon	ethylene vinyl acetate copolymer with 9% vinyl acetate comonomer

EV ₂	PE 1375	Rexene	ethylene vinyl acetate copolymer with 3% vinyl acetate comonomer
EV ₃	AC-400A	Allied	ethylene vinyl acetate copolymer
AD ₁	Tymor™ 1203	Morton International	anhydride-grafted LLDPE
AD ₂	Adcote 530 and Coreactant 9L23	Morton International	mixture of silane, isocyanate, glycol, and alkyl acetate
OB ₁	LC-H101BD	Evalca	ethylene-vinyl alcohol copolymer with 38% ethylene comonomer
OS ₁	Vector 8508-D	Dexco	styrene-butadiene copolymer
OS ₂	RB-830	JSR	1,2-polybutadiene
OS ₃	VISTALON™ 3708	Exxon	ethylene propylene diene terpolymer
PP ₁	Profax 6801	Himont	polypropylene
PP ₂	Escorene PD3345.E5	Exxon	polypropylene
PEC ₁	Escorene PD9302.E1	Exxon	propylene-ethylene copolymer with 3% ethylene comonomer
PT ₁	Piccolyte C135	Hercules	polyterpene
EM ₁	SP2260	Chevron	ethylene methyl acrylate copolymer with 24% methyl acrylate comonomer
EM ₂	Bynel E403	DuPont	adhesive resin based on ethylene-methyl acrylate-methacrylic acid terpolymer
EB ₁	EA-719.009	Quantum	ethylene-butyl acrylate with 18% butyl acrylate comonomer
EB ₂	Lotryl 30BA02	Atochem	ethylene-butyl acrylate with 30% butyl acrylate comonomer
EMAA ₁	Nucrel 1202	DuPont	ethylene-methacrylic acid copolymer with 12% methacrylic acid
EAA ₁	Primacor 1410	Dow	ethylene-acrylic acid copolymer with 9.5% acrylic acid
ION ₁	DS-3088	Chevron	ionomer based on ethyl-

			ene-methyl acrylate co-polymer
ION ₂	DS-3076	Chevron	ionomer based on ethyl-ene-methyl acrylate co-polymer
ION ₃	SURLYN™ 1650	DuPont	ionomer
ION ₄	SURLYN™ 1707	DuPont	ionomer
PA ₁	Ultramid™ KR 4407-F	BASF	nylon 6 (polycaprolactam)
PA ₂	Capron™ 7007	Allied Signal	a blend of 70% nylon 6 and 30% amorphous nylon having hexamethylene diamine, terephthalic acid, and isophthalic acid moieties
PA ₃	6763	Eastman	polyethylene terephthalate glycol
PI ₁	benzophenone	Sartomer	photoinitiator
PI ₂	benzoylbiphenyl		photoinitiator
CAT ₁	cobalt oleate	Shepherd	a transition metal catalyst
CAT ₂	TENCEM™ 170	OMG	cobalt neodecanoate, a transition metal catalyst
F ₁	50m-44 Mylar™	DuPont	saran-coated polyethylene terephthalate film

Certain materials were blended together for some of the film structures, and these blends are identified as follows:
 OSB₁ = 60% OS₁ + 38.93% EV₁ + 1.06% CAT₁ + 0.01% Irganox 1076 (antioxidant)

OSB₂ = 60% OS₁ + 39.2% EV₁ + 0.5% EV₃ + 0.3% CAT₂

OSB₃ = 76.5% OS₂ + 13.5% OS₃ + 9.2% EV₁ + 0.5% PI₁ + 0.3% CAT₂

OSB₄ = 40% OS₁ + 54.83% EV₁ + 1.06% CAT₁ + 0.10% PI₂ + 0.01% Irganox 1076 (antioxidant)

PEB₁ = 85% PE₁ + 15% PT₁

PEB₂ = 90% PE₂ + 10% AB₁

EVB₁ = 85% EV₁ + 15% PT₁

IONB₁ = 90% ION₃ + 10% AB₁

PPB₁ = 60% PP₂ + 40% EB₂

$PPB_2 = 40\% PP_2 + 60\% EB_2$.

It has been found that oxygen scavenging structures can generate reaction by-products which can affect the taste and smell of the packaged material, or raise food regulatory issues. These by-products include aldehydes, acids, ketones and the like. An aldehyde migration test was developed to identify potential functional barriers. In this test, acetaldehyde was chosen as the model aldehyde compound because it is relatively mobile. The film sample was sandwiched between two halves of a cell with a clamp and two o-rings. Acetaldehyde was introduced to one half of the cell. A gas chromatograph was used to determine the concentration of acetaldehyde which migrated through the film sample and into the other half of the cell. A functional barrier can significantly reduce acetaldehyde migration through the film sample. In Table 2, three monolayer films are disclosed.

TABLE 2

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
1	PE_1
2	EV_1
3	PP_1

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each monolayer was 2 mils. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 6. Polypropylene can be considered a functional barrier.

In Table 3, three monolayer films are disclosed.

TABLE 3

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
4	PP_1
5	PEC_1
6	EB_1

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each monolayer was 2 mils. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 7. Polypropylene and propylene-ethylene copolymers can be considered functional barriers.

In Table 4, two monolayer films and two comparative monolayer films are disclosed.

TABLE 4

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
7	PEB ₁
COMP 1	PE ₁
8	EVB ₁
COMP 2	EV ₁

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each monolayer was 2 mils. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 8. Blending a small amount of polyterpene with another polymer can increase the functional barrier properties of some polymers.

In Table 5, two coextruded four-layer films in accordance with the invention, and a comparative four-layer film, are disclosed.

TABLE 5

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
9	PE ₁ /EM ₁ /OSB ₁ /EV ₂
10	PE ₁ /EM ₂ /OSB ₁ /EV ₂
COMP. 3	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the invention and the comparative structure was:

layer 1	layer 2	layer 3	layer 4
0.15	0.15	0.50	1.20

During the acetaldehyde migration test, the oxygen scavenging reaction was not activated. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 9. Ethylene-methyl acrylate copolymers and ethylene-methyl acrylate-methacrylic acid terpolymers can be considered functional barriers.

In Table 6, two coextruded four-layer films in accordance with the invention, and a comparative four-layer film, are disclosed.

TABLE 6

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
11	PE ₁ /ION ₁ /OSB ₁ /EV ₂
12	PE ₁ /ION ₂ /OSB ₁ /EV ₂
COMP. 4	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the invention and the comparative structure was:

layer 1	layer 2	layer 3	layer 4
0.15	0.15	0.50	1.20

During the acetaldehyde migration test, the oxygen scavenging reaction was not activated. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 10. Ionomers based on ethylene-methyl acrylate copolymers can be considered functional barriers.

In Table 7, four coextruded three-layer films in accordance with the invention, and a comparative three-layer film, are disclosed.

TABLE 7

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
13	ION ₃ /OSB ₂ /EV ₂
14	ION ₄ /OSB ₂ /EV ₂
15	EAA ₁ /OSB ₂ /EV ₂
16	EMAA ₁ /OSB ₂ /EV ₂

COMP. 5	PE ₁ /OSB ₂ /EV ₂
---------	--

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the invention and the comparative structure was:

layer 1	layer 2	layer 3
0.30	0.50	1.20

During the acetaldehyde migration test, the oxygen scavenging reaction was not activated. Acetaldehyde migration through the films are shown in Figure 11. Ethylene-methacrylic acid copolymers can be considered functional barriers.

In Table 8, three nine-layer film structures in accordance with the invention, and a comparative example, are disclosed. These were each made by a coextrusion of the layers.

TABLE 8

EXAMPLE	STRUCTURE
COMP. 6	PEB ₂ /AD ₁ /OB ₁ /AD ₁ /OSB ₃ /AD ₁ /PA ₁ /AD ₁ /PEB ₂
17	IONB ₁ /AD ₁ /OB ₁ /AD ₁ /OSB ₃ /AD ₁ /PA ₁ /AD ₁ /IONB ₁
18	IONB ₁ /AD ₁ /OB ₁ /AD ₁ /OSB ₃ /AD ₁ /PA ₂ /AD ₁ /IONB ₁
19	IONB ₁ /AD ₁ /OB ₁ /AD ₁ /OSB ₃ /AD ₁ /PA ₃ /AD ₁ /IONB ₁

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the nine-layer film structures is shown below. Layer 9 would preferably form the food or product contact layer in a typical packaging application.

layer	layer	layer	layer	layer	layer	layer	layer	layer
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.35	0.34	0.50	0.25	1.00	0.25	1.50	0.34	1.35

The films of Example 17, 18, and 19 and Comparative 6 were subjected to food law migration tests to evaluate whether functional

barriers could reduce the concentration of extractables. The films were triggered by ultraviolet light according to the procedure disclosed in U.S. Patent No 5,211,875. The films were converted into 280 cm² pouches and the pouches were filled with the food simulant. The filled pouches were then retorted at 100°C for 30 minutes and stored at 50°C for 10 days. The food simulant was decanted from the pouches and analyzed. Table 9 shows a list of potential extractables. Table 10 shows the concentration of the same extractables, where the films were extracted with 8% ethanol solution. Table 11 shows the concentration of the same extractables, where the films were extracted with water. In both Tables 10 and 11, the concentration of each extractable is in units of nanograms/milliliter. Functional barriers such as polyethylene terephthalate glycol and amorphous nylon can reduce the concentration of certain extractables which could cause regulatory issues.

TABLE 9

<u>ABBREVIATION</u>	<u>DESCRIPTION</u>
E ₁	acetaldehyde
E ₂	acetone
E ₃	formaldehyde
E ₄	benzophenone
E ₅	triphenylphosphine oxide
E ₆	Permanax™ WSP (antioxidant)*
E ₇	dilaurylthiodipropionate
E ₈	cobalt

* E₃ = 2,2'-methylene bis (4-ethyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol).

TABLE 10

<u>EX.</u>	<u>E₁</u>	<u>E₂</u>	<u>E₃</u>	<u>E₄</u>	<u>E₅</u>	<u>E₆</u>	<u>E₇</u>	<u>E₈</u>
COMP. 6	195	<50	160	109	<50	<90	<62	<50
17	177	<50	166	53	<50	<90	<62	<50

18	145	<50	<50	68	<50	<90	<62	<50
19	69	<50	<50	<50	<50	<90	<62	<50

TABLE 11

EX.	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈
COMP. 6	84	<50	106	<50	<50	<90	<93	<50
17	58	<50	92	<50	<50	<90	<93	<50
18	<50	<50	77	<50	<50	<90	<93	<50
19	58	<50	63	<50	<50	<90	<93	<50

In Table 12, a four-layer laminate structure in accordance with the invention, and one comparative four-layer laminate structure, are disclosed. The four-layer structures were each made by laminating a coextruded three-layer film, using a conventional adhesive, to a second film (= layer 4).

TABLE 12

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
20	ION ₃ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
COMP. 7	PE ₁ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the laminate structures of the invention and the comparative was:

layer 1	layer 2	layer 3	adhesive	layer 4
0.30	0.50	1.20	(minimal)	0.50

Sliced bologna was stored in packages made from the films of Example 20 and Comparative 7. A sensory panel tasted the bologna slices to evaluate whether or not functional barriers can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

The films were triggered by ultraviolet light according to the procedure disclosed in U.S. Patent No 5,211,875. The films were converted into packages on a Multivac® R7000 packaging machine. Cryovac® T6070B film was used as the bottom web of the packages. Each package contained one slice of bologna. Each package was flushed with a gas mixture consisting of 99% N₂ and 1% O₂. Packages were stored in the dark for 7 days at 40°F.

A sensory panel rated the taste of the bologna slices. The scale ranged from 1 to 6, with 1 indicating extreme off-flavor and 6 indicating no off-flavor. The average scores are summarized in Table 13. A functional barrier, such as an ionomer, can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

Table 13

Film	Average Score
20	3.80
COMP. 7	3.05

In Table 14, a five-layer laminate structure in accordance with the invention, and one comparative five-layer laminate structure, are disclosed. The five-layer structures were each made by laminating a co-extruded four-layer film, using a conventional adhesive, to a second film (= layer 5).

TABLE 14

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
21	PE ₁ /EM ₁ /OSB ₁ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
COMP. 8	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the laminate structures of the invention and the comparative was:

layer 1	layer 2	layer 3	layer 4	adhesive	layer 5
0.15	0.15	0.50	1.20	(minimal)	0.50

Sliced turkey was stored in packages made from the films of Example 21 and Comparative 8. A sensory panel tasted the turkey slices to evaluate whether or not functional barriers can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

The films were triggered by ultraviolet light according to the procedure disclosed in U.S. Patent No. 5,211,875. The films were converted into packages on a Multivac® R7000 packaging machine. Cryovac® T6070B film was used as the bottom web of the packages. Each package contained one slice of bologna. Each package was flushed with a gas mixture consisting of 99% N₂ and 1% O₂. Packages were stored in the dark for 7 days at 40°F.

A sensory panel rated the taste of the turkey slices. The scale ranged from 1 to 6, with 1 indicating extreme off-flavor and 6 indicating no off-flavor. The average scores are summarized in Table 15. A functional barrier, such as an ethylene-methyl acrylate copolymer, can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

Table 15

Film	Average Score
21	2.75
COMP. 8	1.00

In Table 16, two five-layer laminate structures in accordance with the invention, and a comparative five-layer laminate structure, are disclosed. The five-layer structures were each made by laminating a coex-

extruded four-layer film, using a conventional adhesive, to a second film (= layer 5).

TABLE 16

<u>EXAMPLE</u>	<u>STRUCTURE</u>
22	PE ₁ /PPB ₁ /OSB ₁ /PE ₃ //AD ₂ //F ₁
23	PE ₁ /PPB ₂ /OSB ₁ /PE ₃ //AD ₂ //F ₁
COMP. 9	PE ₁ /PE ₁ /OSB ₁ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

The target (and approximate actual) gauge (in mils) of each layer of the laminate structures of the invention and the comparative was:

layer 1	layer 2	layer 3	layer 4	adhesive	layer 5
0.15	0.15	0.50	1.00	(minimal)	0.50

Sliced turkey breast was stored in packages made from the films of Examples 22 and 23 and Comparative 9. A sensory panel tasted the turkey slices to evaluate whether or not a functional barrier can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

The films were triggered by ultraviolet light according to the procedure disclosed in U.S. Patent No 5,211,875. The films were converted into packages on a Multivac® R7000 packaging machine. Cryovac® T6070B film was used as the bottom web of the packages. Each package contained one slice of turkey. Each package was flushed with a gas mixture consisting of 99% N₂ and 1% O₂. Packages were stored in the dark for 7 days at 40°F.

A sensory panel rated the taste of the turkey slices. The scale ranged from 1 to 6, with 1 indicating extreme off-flavor and 6 indicating no off-flavor. Table 17 summarizes the percentage of the panelists which did not taste an off-flavor (i.e. a score of 6) in the packaged turkey slices. In some cases, a functional barrier such as a polypropylene

blend can reduce the off-flavor caused by the byproducts of the oxygen-scavenging reaction.

Table 17

Film	Percentage of Panelists which did not taste an off-flavor in the packaged turkey
22	17%
23	13%
COMP. 9	15%

Various changes and modifications may be made without departing from the scope of the invention defined below.

4. Brief Description of the Drawings

Figures 1 is schematic cross-sections of a embodiments of a film of the present invention.

Figures 2 is schematic cross-sections of a embodiments of a film of the present invention.

Figures 3 is schematic cross-sections of a embodiments of a film of the present invention.

Figures 4 is schematic cross-sections of a embodiments of a film of the present invention.

Figures 5 is schematic cross-sections of a embodiments of a film of the present invention.

Figures 6 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Figures 7 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Figures 8 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Figures 9 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Figures 10 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Figures 11 is graphically illustrate acetaldehyde concentration with time for various films of the invention, and comparative examples.

Fig. 1

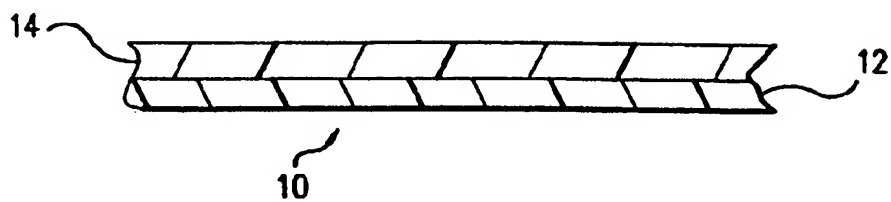


FIG.1

Fig. 2

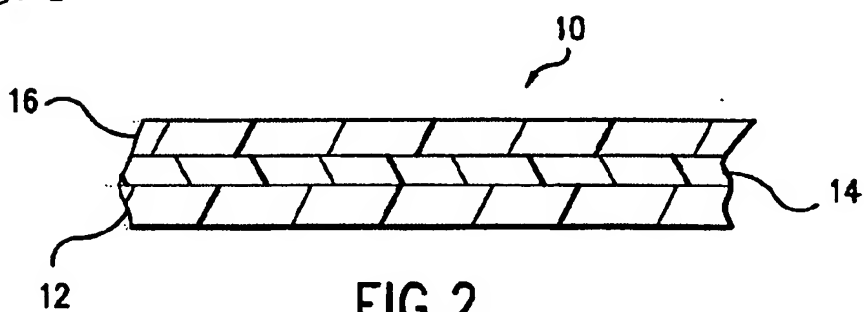


FIG.2

Fig. 3

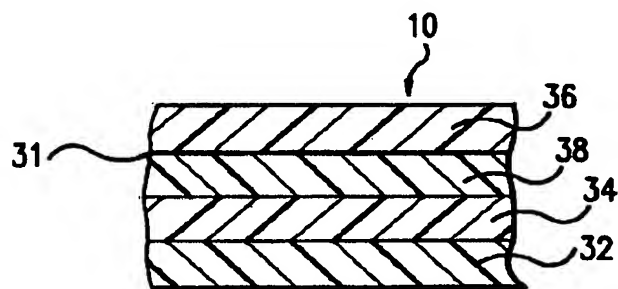


FIG.3

Fig. 4

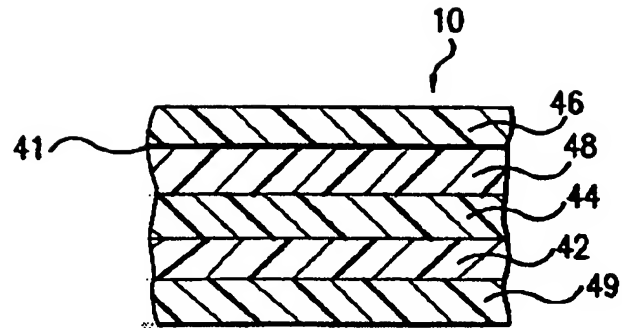


FIG.4

Fig. 5

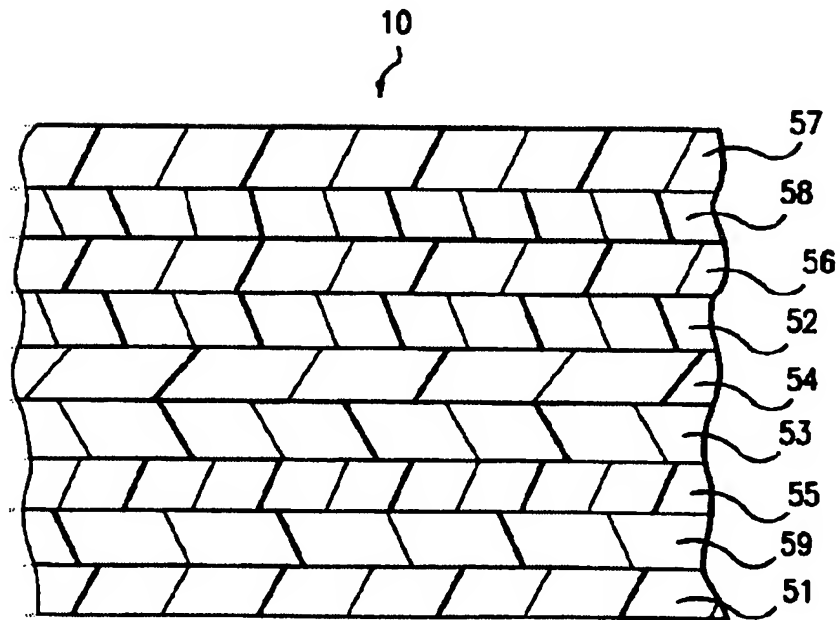


FIG.5

Fig. 6

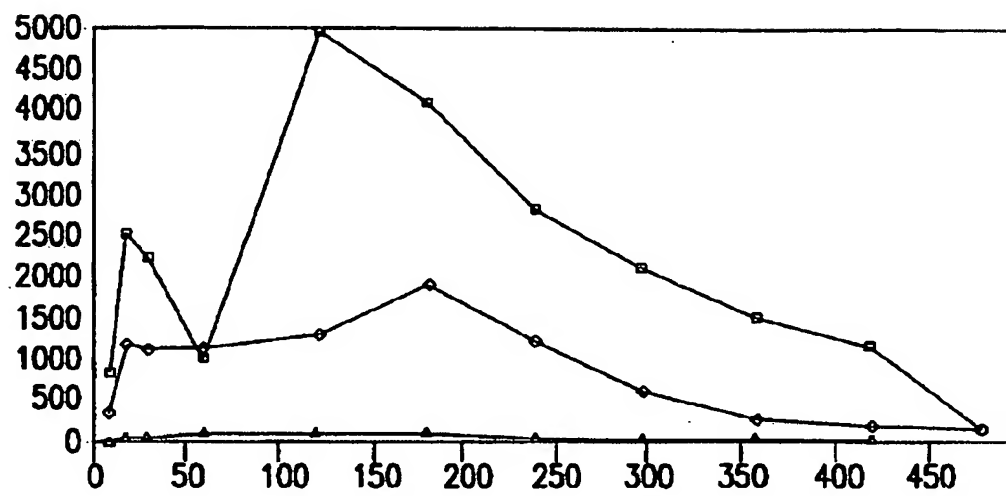


FIG.6

Fig. 7

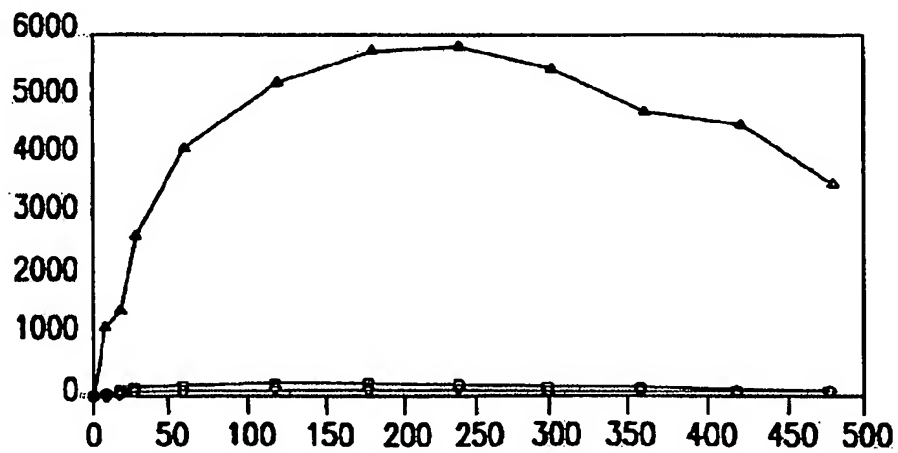


FIG.7

Fig. 8

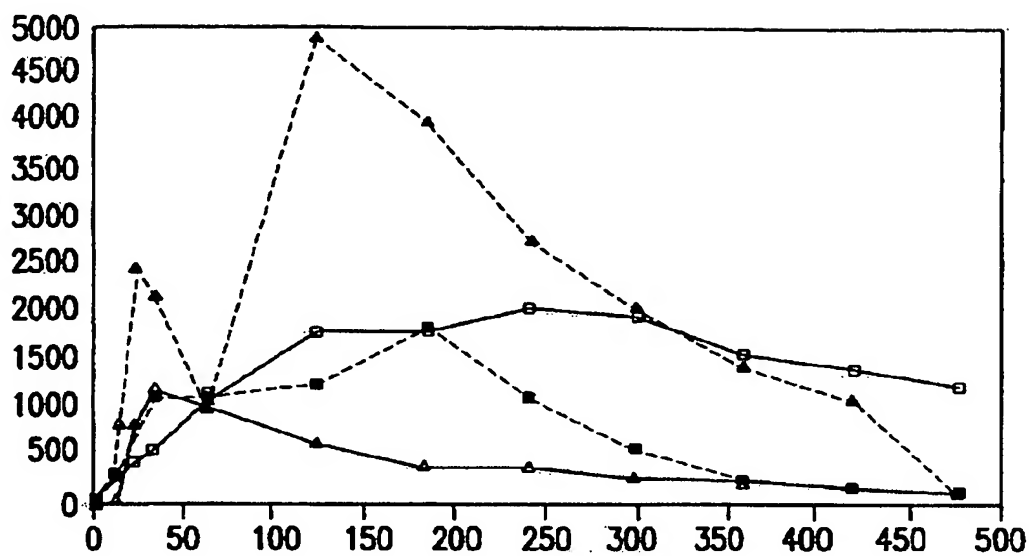


FIG. 8

Fig. 9

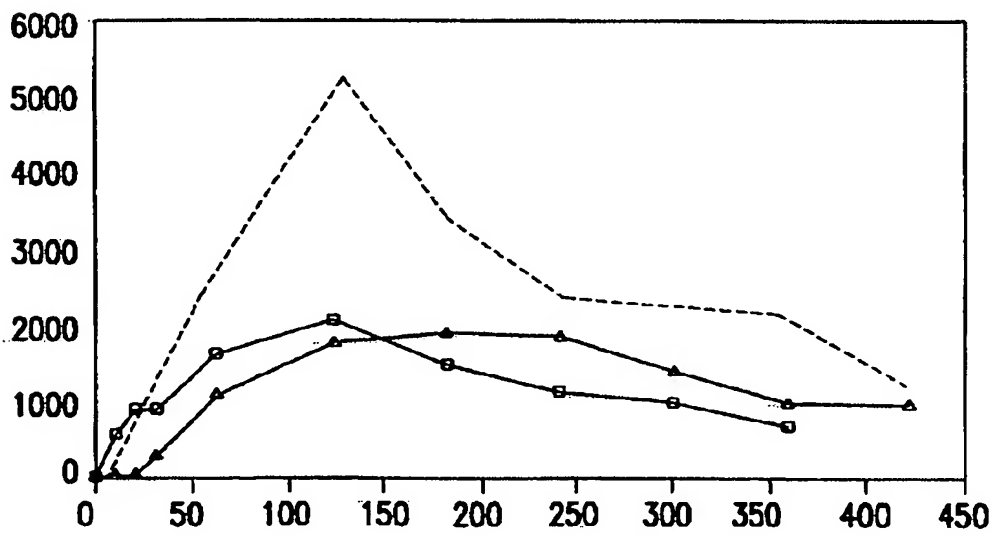


FIG. 9

Fig. 10

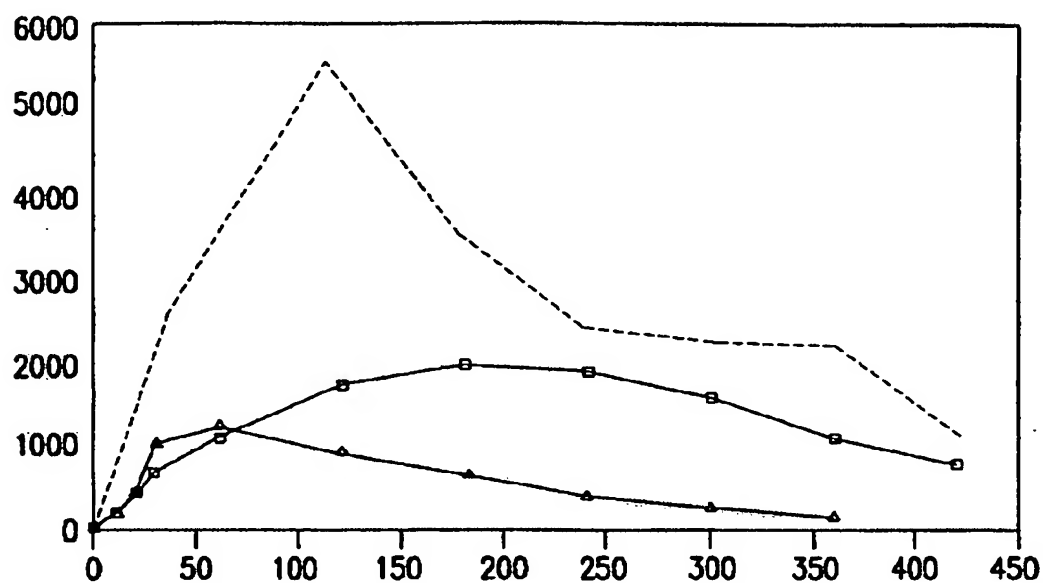


FIG.10

Fig. 11

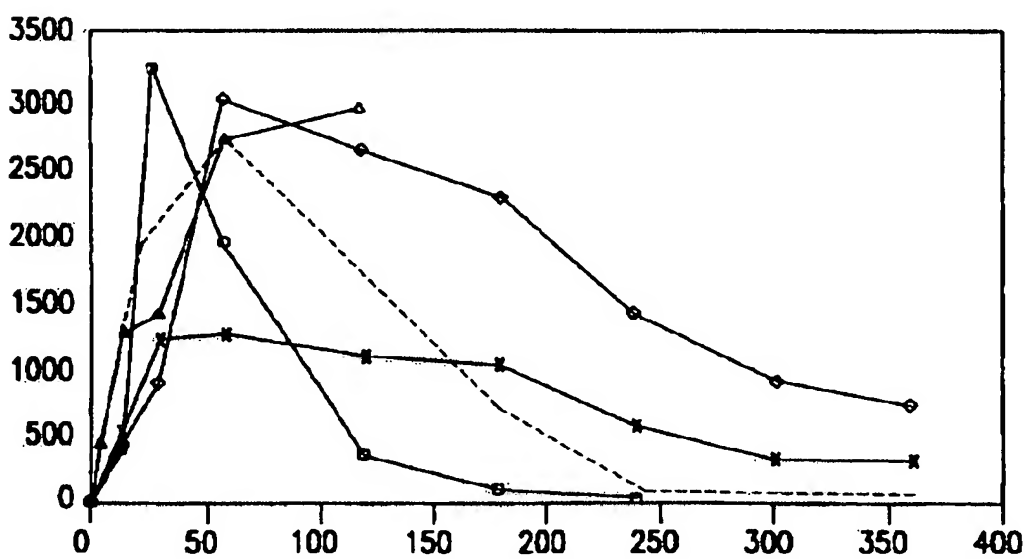


FIG.11

1. Abstract

An article of manufacture includes an oxygen scavenger, and a polymer selected from the group consisting of a polymer derived from a propylene monomer, a polymer derived from a methyl acrylate monomer, a polymer derived from a butyl acrylate monomer, a polymer derived from a methacrylic acid monomer, polyethylene terephthalate glycol (PETG), amorphous nylon, ionomer, and a polymeric blend including a polyterpene. The article can be in the form of e.g. a film, a polymeric functional barrier coating on an oxygen scavenging lacquer, or a gasket. A package can be made from this article for containing an oxygen-sensitive article such as food. The described polymers reduce or block the migration of odor-causing by-products of an oxygen scavenging process. A method of making an article of manufacture having reduced migration of by-products of an oxygen scavenging reaction includes providing an article including an oxygen scavenger and the above-described polymer, and exposing the article to actinic radiation.

2. Representative Drawing

Fig. 1